

N° d'ordre : *101* — Série :
N° de série :

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Michel LESBRE

Ingénieur-Chimiste E. C. I. L.
Licencié ès Sciences Physiques

1^{re} THÈSE

**Contribution à l'Etude des Solutions
de Colorants Substantifs**

2^e THÈSE

Proposition donnée par la Faculté

Soutenues en 1931, devant la Commission d'examen

MM. L. MEUNIER,	<i>Président</i>
G. DÉJARDIN	} <i>Membres du Jury</i>
M. LEMARCHANDS	

CAHORS

IMPRIMERIE TYPOGRAPHIQUE A. COUESLANT
(Personnel intéressé)

1931

N° d'ordre : — Série :
N° de série :

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Michel LESBRE

Ingénieur-Chimiste E. C. I. L.
Licencié ès Sciences Physiques

1^{re} THÈSE

**Contribution à l'Etude des Solutions
de Colorants Substantifs**

2^e THÈSE

Proposition donnée par la Faculté

Soutenues en 1931, devant la Commission d'examen

MM. L. MEUNIER,	<i>Président</i>
G. DÉJARDIN	} <i>Membres du Jury</i>
M. LEMARCHANDS	

CAHORS

IMPRIMERIE TYPOGRAPHIQUE A. COUESLANT
(Personnel intéressé)

1931

UNIVERSITÉ DE LYON -- FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. GRIGNARD, O. ✱,  I., , P. N., Membre de l'Institut.

Assesseur

M. VANEY, ✱,  I., .

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, O. ✱,  I. ;
GÉRARD, O. ✱,  I.,  C. ;
RIGOLLOT, ✱,  I. ;
OFFRET, ✱,  I.,  ;
COUTURIER, ✱,  I.,  ;
KÖHLER, O. ✱,  I., .

Professeurs titulaires

MM. GRIGNARD, O. ✱,  I., , P. N., Membre de l'Institut, *Chimie générale.*
DULAC, ✱,  I., *Calcul différentiel et intégral.*
MASCART, ✱,  I., , *Astronomie physique.*
SIRE,  I., , *Mécanique rationnelle et appliquée.*
MEUNIER, O. ✱,  I., *Chimie industrielle.*
BEAUVERIE, ✱,  I.,  C., *Botanique.*
THOVERT, ✱,  I., , *Physique.*
CARDOT,  I., *Physiologie générale et comparée.*
VANEY, ✱,  I., , *Zoologie.*
LONGCHAMON, ✱,  I., *Minéralogie théorique et appliquée.*
LOCQUIN, ✱,  I., *Chimie générale.*
ROMAN,  I., *Géologie.*
DÉJARDIN,  I., *Physique.*

Professeurs titulaires (sans chaire)

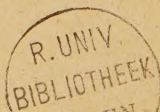
MM. DOUIN,  I., *Botanique.*
LEMARCHANDS,  I., *Chimie industrielle.*
EYRAUD,  I., *Mathématiques.*

Maîtres de conférences et Chargés de cours complémentaires

MM. SOLLAUD,  I., *Zoologie.*
AUMÉRAS, *Chimie physique.*
FROMAGEOT, *Chimie biologique.*
BONNET,  I., *Zoologie appliquée et Zootechnie.*
MAYET, ✱,  I., *Anthropologie.*
PELOSSE,  I., *Sériciculture.*
DONCIEUX,  I., *P. C. N. supérieur.*
SEYEWETZ, ✱,  I., *Matières colorantes artificielles.*
Mlle BACHRACH,  I., *Physiologie.*
MM. DARESTE DE LA CHAVANNE,  I., *Géologie.*
DUFAY, *Astrophysique*
VIRET, *Etude des Roches.*

Secrétaire

Mme NÉTIEN, .



A MONSIEUR LE DOYEN

V. GRIGNARD,

*Membre de l'Institut, Prix Nobel,
Professeur de Chimie Générale à la Faculté des Sciences de Lyon,
Directeur de l'Ecole de Chimie Industrielle,
Officier de la Légion d'Honneur.*

Respectueux hommage.

A MON MAITRE

LE PROFESSEUR L. MEUNIER,

*Professeur de Chimie Industrielle à la Faculté des Sciences de Lyon,
Directeur adjoint de l'Ecole de Chimie Industrielle,
Directeur de l'Ecole Française de Tannerie,
Officier de la Légion d'Honneur.*

*Hommage de profond respect
et de vive gratitude.*

A MON PÈRE

LE PROFESSEUR F.-X. LESBRE,

*Directeur Honoraire des Ecoles Vétérinaires
Officier de la Légion d'Honneur.*

ET A MA MÈRE

Témoignage d'affection.

A TOUS MES MAITRES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

Témoignage de reconnaissance.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SOLUTIONS DE COLORANTS SUBSTANTIFS

INTRODUCTION

Le présent travail est une contribution à l'étude de la nature et de la constitution des solutions des colorants directs pour coton. On sait que les colorants dérivés de la benzidine, dont le Rouge Congo est le prototype, forment avec l'eau des solutions de constitution très spéciale, et sont désignés par AUERBACH et BILTZ sous le nom de collo-électrolytes.

Avant d'exposer les résultats de nos recherches, nous avons jugé bon de faire, dans une première partie, une mise au point des divers travaux entrepris jusqu'à ce jour dans le but d'établir la nature des particules dispersées dans les dites solutions.

La deuxième partie expose tout d'abord les principes généraux qui régissent l'absorption de la lumière par les solutions de matières colorantes, ainsi que les différentes méthodes de mensuration qui peuvent être suivies dans cet ordre d'idées. Nous avons été amené, au cours de ce premier chapitre, à montrer le parti qui pouvait être tiré des colorimètres à cellules photoélectriques, et nous avons décrit le photolorimètre de TOUSSAINT, que nous avons utilisé dans nos recherches.

Ces recherches se rapportent :

1° à l'étude de la loi de BEER dans le cas des solutions de colorants substantifs (chapitre II) ;

2° à l'étude du mûrissement des solutions de colorants substantifs (chapitre III) ;

3° à l'étude des modifications de dispersion provoquées par les électrolytes dans les solutions de congorubine (chapitre IV).

Dans la troisième partie de notre travail, nous avons étudié le phénomène de la teinture substantive et nous avons subdivisé l'exposé de nos recherches en quatre chapitres :

- 1° La teinture à froid du coton, sans électrolyte ;
- 2° L'influence des électrolytes dans la teinture à froid ;
- 3° L'irréversibilité de la fixation des colorants substantifs par le coton ;
- 4° L'influence de la température sur la dite fixation.

Enfin, dans un appendice, nous avons exposé deux nouvelles applications de notre méthode colorimétrique : l'une ayant trait à la mesure des *pH*, l'autre concernant l'étude de l'évolution des sels chromiques.

Ce présent travail a été effectué dans les laboratoires de la Chaire de Chimie Industrielle de la Faculté des Sciences de Lyon, sous la haute direction de M. le professeur MEUNIER, dont l'appui constant et les conseils éclairés ont été pour moi d'un précieux secours. Je lui suis à juste titre tout particulièrement reconnaissant pour la sollicitude vraiment paternelle qu'il a su me témoigner en diverses circonstances et pour les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer avec une égale bienveillance. Je le prie de trouver ici l'expression de ma bien vive gratitude et de mon affectueux dévouement.

Mes meilleurs remerciements vont aussi à la Carte des Nuances de la Fédération de la Soie, et tout spécialement à son Président, M. Henry BERTRAND, qui, par l'attribution d'une Bourse de Recherches, ont permis l'accomplissement de ce travail.

PREMIÈRE PARTIE

PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES SOLUTIONS DE MATIÈRES COLORANTES SUBSTANTIVES

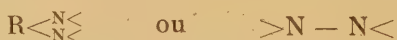
SUBSTANTIVITÉ. — On entend par substantivité le pouvoir spécifique dont jouissent certains composés, de monter sur la fibre cellulosique, en quittant leur dissolution, par le seul jeu des affinités immédiates.

L'aptitude des colorants dits substantifs d'être fixés par les fibres cellulosiques doit être attribuée en premier lieu à des causes physiques ; ces colorants se trouvent, en effet, dans les bains de teinture sous forme colloïdale et sont adsorbés par les gels colloïdaux que constituent les fibres. Avant d'aborder l'étude du mécanisme de la teinture substantive, il convient donc de bien définir le rapport qui existe entre les propriétés colloïdales des solutions de colorants substantifs et leur affinité vis-à-vis des fibres cellulosiques.

Malgré les nombreuses théories émises sur la teinture du coton par les colorants directs, on n'a pu encore trouver une relation entre les propriétés et la constitution chimique de ces colorants.

CONSTITUTION CHIMIQUE DES COLORANTS SUBSTANTIFS. — C'est en 1884 que fut découvert le premier des colorants directs pour coton : P. BOETTIGER observa que le colorant formé par la combinaison de la benzidine tétrazotée avec deux molécules d'acide naphthionique, teint indifféremment le coton en bain neutre, acide ou alcalin. On trouva, par la suite, d'au-

tres colorants jouissant de la même propriété ; tous étaient des dérivés tétrazoïques de la benzidine ; aussi désignait-on souvent les colorants directs sous le nom de « colorants de benzidine ». R. MOEHLAU (1) attribuait alors la faculté de teindre directement le coton, sans mordant, à la présence du groupement diphényle dans la molécule du colorant. Mais on ne tarda pas à préparer des colorants directs dérivant d'autres diamines que la benzidine ou ses homologues, comme la p. phénylène-diamine, la 1-4, la 1-5 naphtylène-diamine, la déhydrothiométaxyldine, ou des composés du stilbène ou de la primuline. Suivant les cas, on copulait les tétrazoïques obtenus à partir de ces diamines diverses, avec des phénols, naphthols, naphtylamines, etc., dont la molécule renferme des groupes salifiables, sulfonés ou carboxylés. Voulant voir dans la teinture directe du coton un phénomène chimique, VIGNON (2) admettait que la fonction chimique conférant aux colorants la substantivité, était le groupe hydrazinique,



provoquant la combinaison entre les colorants et la cellulose par l'azote, qui deviendrait pentavalent.

Mais, outre les dérivés stilbéniques, thiazoliques et azothiazoliques, BAYER, l'AGFA et la CIBA préparèrent plus récemment des colorants substantifs nouveaux di ou tri-azoïques, sans noyau benzidinique, dérivant de l'acide I, ou de certains azoïques renfermant du cuivre ou encore des dérivés du chlorure de cyanuryle.

Voici la composition de quelques-unes de ces molécules complexes, parmi les colorants directs les plus usuels :

Le rouge Congo, obtenu par copulation du tétrazo de benzidine avec deux molécules de naphthionate de sodium ;

Le rouge direct 4 B, de composition analogue, mais dérivant de la tolidine.

Le rouge Saint-Denis direct, constitué par du diamido-azoxytoluène tétrazoté, copulé avec deux molécules de sel Nevil et Winter.

Le rouge direct solide F, préparé par copulation du tétrazo de benzidine avec une molécule de salicylate de sodium et une molécule d'acide γ .

L'érika G, ou rose direct JN, obtenu par copulation du diazo de déhydrothiométaxyldine avec une molécule de sel G.

(1) *Berichte*, 1884, t. 19, p. 2014.

(2) *C. R.*, 1898, p. 125, 357 et 127, 73.

Le jaune brillant direct, diamidostilbène disulfonique tétrazoté, réagissant sur deux molécules de phénol.

La chrysophénine, préparée en copulant le tétrazo précédent avec deux molécules d'éther éthylique du phénol.

Le jaune solide diamine A, azoxique obtenu par cuisson du paranitrotoluène sulfonate de sodium, avec la soude caustique.

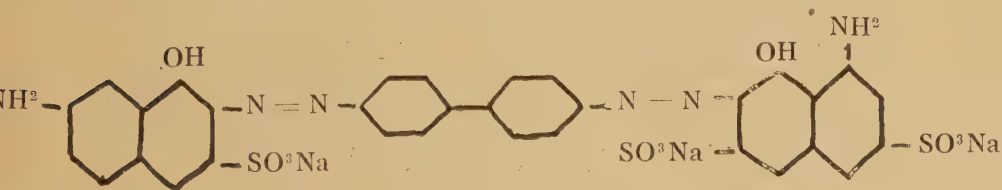
Le bleu direct 2 B, benzidine tétrazotée copulée avec deux molécules d'acide H.

La benzo-azurine G, dianisidine tétrazotée copulée avec deux molécules de sel Nevil et Winter, etc...

Certains de ces colorants, possédant des groupés aminogènes libres, gagnent à être diazotés sur la fibre même ; on les développe alors dans un bain contenant un phénol ou une amine, et on obtient ainsi de nouvelles couleurs donnant des teintures plus solides (noir direct B H, noir direct R O, jaune primuline, etc.).

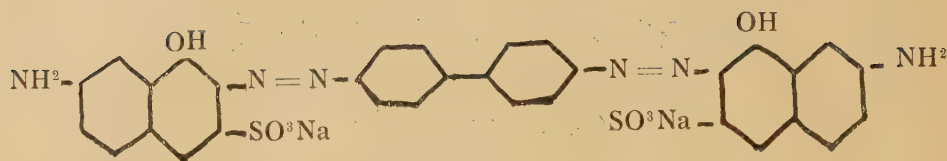
En somme, la constitution des colorants substantifs pour coton ne diffère que très peu de celle des colorants acides pour laine ; les premiers ont des molécules plus complexes et par suite plus lourdes, lesquelles, eu égard à leur masse, renferment peu de groupements salifiables. De ce fait, leur solubilité dans l'eau est relativement faible ; leurs solutions dialysent beaucoup moins rapidement que les solutions de colorants teignant les fibres animales.

L'affinité directe des colorants substantifs pour le coton est du reste en rapport avec leur solubilité dans l'eau. Justin MUELLER (1) attribue même la substantivité de ces colorants à leur solubilité, plus faible dans les bains de teinture que dans la fibre gonflée. En tous cas, leur affinité pour les fibres cellulosiques est en raison inverse de leur solubilité en milieu aqueux. Exemple : le noir diamine direct B H :



dont la molécule contient trois groupements (SO^3Na), monte moins (les bains sont moins épuisés) que le noir diamine R O ;

(1) *Théorie des Phénomènes de Teinture*, Thèse, Toulouse, 1929.



dont la molécule ne contient que deux groupes sulfoniques, et, de ce fait, présente une solubilité moindre dans l'eau.

C'est pourquoi les colorants, dits acides pour laine, qui, dans l'ensemble, sont très solubles, ne teignent pas normalement le coton.

LA NATURE DES SOLUTIONS DE COLORANTS SUBSTANTIFS. — C'est KRAFFT (1), un des premiers (1896), qui attira l'attention sur la forme colloïdale des solutions de colorants directs; il trouva, en effet, que le point d'ébullition des solutions de benzopurpurine et de bleu diamine était sensiblement le même que celui de l'eau. Il détermina le poids moléculaire du rouge Congo par des mesures cryoscopiques et ébullioscopiques, et obtint des valeurs très considérables indiquant un état moléculaire fortement associé.

MULLER-JACOBS et KRAFFT (2) mirent en évidence la colloïdité des solutions de colorants substantifs en comparant la dialyse à température ordinaire des solutions à 1 0/0 de fuchsine, de bleu de méthylène, de benzopurpurine, de bleu diamine, d'azoblu. La fuchsine et le bleu de méthylène dialysèrent rapidement, en quelques heures, tandis qu'au bout de plusieurs semaines aucune trace des autres colorants n'était visible dans le liquide extérieur.

Ce n'est qu'en 1909 que Jacques DUCLAUX (3) établit de façon certaine la structure micellaire des solutions concentrées de colorants de benzidine.

Les travaux plus récents conduisent, comme nous le verrons, à une conception particulière de la constitution de ces solutions. Le caractère spécial des dissolutions de colorants directs est certainement une des causes les plus importantes de leur affinité substantive.

(1) *Berichte*, 1896, t. 29, p. 1334.

(2) *Berichte*, 1899, t. 32, p. 1584, 1596, 1608, 1622, 1854.

(3) *Journ. de Chim. et Phys.*, 1909, t. 7, p. 407. *Koll. Zeitsch.*, 1909, t. 7, p. 77.

DIALYSE ET POUVOIR DIFFUSIF DES MATIÈRES COLORANTES SUBSTANTIVES. — Nous avons relaté plus haut les anciennes expériences de KRAFFT (1) sur la diffusibilité des diverses classes de colorants artificiels au travers des membranes semi-perméables.

Les travaux ultérieurs de TEAGUE et BUXTON (2), de FREUNDLICH et NEUMANN (3) confirmèrent ces premiers résultats : ils trouvèrent que le bleu de nuit, le vert Janus, l'azo-bleu et la plupart des colorants directs ne diffusent pas à travers le parchemin. HOBER (4), puis BILTZ et PFENNING (5), firent une étude systématique de la vitesse de diffusion de nombreuses matières colorantes usuelles au travers des membranes de parchemin, et établirent une classification des colorants, basée sur leur dialysibilité, d'où il ressort que, contrairement à une idée assez répandue, il n'y a aucun lien entre la dialysibilité et le poids moléculaire. Les expériences de Léo VIGNON (6) sur la diffusion des matières colorantes au travers des parois de tubes parchemin de SCHLEICHER et SCHULL complètent les résultats de BILTZ, en prouvant que la quantité de matière dialysée est nulle au bout de 20 jours pour le rouge Congo, le noir diamine B H, le bleu diamine 3 R, le rouge direct Saint-Denis. Il trouva des résultats analogues à chaud : à 90°, le rouge Congo ne diffuse pas sensiblement en 48 heures.

HERZOG (7), en s'appuyant sur un nombre restreint d'expériences, voulut démontrer que toute matière colorante dont la molécule est formée de plus de 50 atomes, est indiffusable.

Mais, plus récemment, W. KOPACZEWSKI (8), en utilisant le collodion comme membrane dialysante, put observer en 3 jours, une dialyse notable de certains colorants directs réputés jusqu'alors indiffusables, comme le rouge Congo. Son tableau des colorants par dialysibilité décroissante diffère sur de nombreux points de celui de BILTZ. En voici un extrait :

(1) *Krafft et Preuner*, Ber. 1899, t. 32, p. 1620.

(2) *Zeit. Phys. Chem.*, 1907, t. 60, p. 469 ; 1908, t. 62, p. 287.

(3) *Koll. Zeit.*, 1908, t. 3, p. 80.

(4) *Koll. Zeit.*, 1908, t. 3, p. 76 ; *Biochem. Zeit.*, 1909, t. 20, p. 80.

(5) *Godenckbock van Bemmelen*, 1910, p. 108.

(6) *C. R.*, 1910, t. 150, p. 619 ; *Bulletin Soc. Chim.*, 1910, t. 7, p. 236, 291, 383, 781.

(7) *Zeit. f. Phys. Chem.*, 1914, t. 87, p. 449.

(8) *Théorie et Pratique des Colloïdes en Biologie et Médecine*, Paris, Vigot, 1923, p. 77.

Dialyse lente	Dialyse nulle
Bleu de Coton St-Denis.	Hémoglobine.
Rouge Congo.	Vésuvine.
Rouge Neutre.	Vert Direct.
Vert Brillant.	Gris Direct B St-Denis.
Brun Bismarck.	Gris Direct J St-Denis.
Bleu Direct St-Denis.	Violet Direct J St-Denis.
Jaune d'Or direct St-Denis.	Brun Loutre Direct St-Denis.
Brun Direct M St-Denis.	Noir Direct B St-Denis.
Bruns Directs CB, SN, St-Denis.	

Si on le compare au tableau récapitulatif dressé par W. OSTWALD (1), où sont réunies les observations des autres auteurs, on constate une grande discordance. En réalité, il y a dans les conditions d'expérimentation de KOPACZEWSKI un déplacement des degrés de dialyse dû à une plus grande perméabilité des membranes de collodion utilisées.

Dans le même ordre d'idées, on a étudié les vitesses de diffusion des matières colorantes dans les gelées. Outre les résultats qu'il donne quant à la grosseur des particules, ce procédé offre une image du phénomène de teinture, où le colorant pénètre progressivement à l'intérieur de la fibre turgescente. A. POLOTZKY (2) et HERZOG ont déterminé les coefficients de diffusion des matières colorantes dans l'eau et dans une gelée de gélatine à 5 0/0 ; la diffusion étant plus faible dans la gélatine que dans l'eau, ils montrèrent que l'abaissement relatif du coefficient dépend au plus haut point du colorant choisi. W. OSTWALD (3) étudia de son côté la diffusibilité des matières colorantes dans des gelées diluées d'agar-agar ; il trouva que le rouge Congo et la benzopurpurine 4 B diffusaient à peine. TRAUBE et SHIKITA (4), s'inspirant des recherches de

(1) *Handbook of Colloid Chemistry*, London 1919, 2^e éd., p. 230.

(2) *Zeit. Phys. Chem.*, 1914, t. 87, p. 452.

(3) *Handbook of Colloid Chemistry*, p. 220.

(4) *Koll. Zeit.*, 1923, t. 32, p. 313.

W. RUHLAND (1) et des méthodes élaborées par TRAUBE et KOHLER (2) mirent en évidence l'influence capitale de la concentration du gel. Il convient de citer ici E. LIESEGANG (3), qui mit au point les méthodes de diffusion dans les gelées. Plus récemment, Rudolf AUERBACH (4) a montré que, dans les gelées, comme dans les liquides, la loi théorique de diffusion était applicable.

De tous ces résultats, il ressort clairement que les colorants substantifs en solution aqueuse donnent de grosses particules peu diffusibles. Voici, par exemple, quelques chiffres extraits d'un travail de RUGGLI et FISCHI (5), relatifs aux vitesses de diffusion dans une gelée de gélatine à 4 0/0, de colorants en solution à 0,05 0/0.

	Hauteurs de Gélatine teinte, en mm., après			
	12 h.	36 h.	60 h.	84 h.
Violet cristallisé.....	10	18	24,5	29
Erika B.....	4,5	7	8	10
Chrysophénine.....	3	5	6	7
Bleu diamine.....	1	4	6	7
Noir diamine RO.....	1,5	4	5	5,5
Benzopurpurine LB.....	0,5	1	1,5	1,5
Benzopurpurine G.....	0	0	0	0

L'Erika B se rapprocherait donc des colorants à dispersion moléculaire ; sa substantivité est d'ailleurs très faible.

Récemment, W. OSTWALD et QUAST (6), dans une étude sur la colloïdité des colorants en milieux hydro-alcooliques,

(1) *Jahrb. f. Wissensch. Botan.*, 1912, t. 51, p. 376 ; *Internat. Zeit. f. Phys. Chem. Biologie*, 1915, t. 2, p. 205.

(2) *Berichte*, 1915, t. 48, p. 938.

(3) *Abderhalden's Handbuch der biolog. Arbeitsmeth.*, 1920, t. 3, p. 1.

(4) *Koll. Zeit.*, 1921, t. 29, p. 190 ; 1924, t. 35, p. 202.

(5) *Helv. Ch. Acta*, 1924, t. 7, p. 1013 ; 1925, t. 8, p. 6.

(6) *Koll. Zeit.*, 1929, t. 48, p. 83, 156.

déduisirent les dimensions particulières des coefficients de diffusion mesurés selon la technique d'AUERBACH. Si D est le coefficient de diffusion, satisfaisant par définition à l'équation aux dérivées partielles

$$\frac{dc}{dt} = D \cdot \frac{d^2c}{dx^2}$$

où c est la concentration à l'instant t , de la matière diffusante à la distance x de la surface de séparation, la relation d'EINSTEIN (1),

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta\rho}$$

permet de calculer le rayon efficace ρ des particules diffusantes, en fonction de D et de la viscosité η du solvant, à la température absolue T . Dans cette relation, R est la constante des gaz parfaits ($R = 8,31 \times 10^7$ ergs) et N le nombre d'Avogadro ($N = 6,06 \times 10^{23}$).

E. COHEN et R. BRUINS (2) ont pu calculer, à partir du gradient de diffusion, la quantité totale de colorant diffusé, dans un temps déterminé, par une intégrale simple. Ces auteurs mesuraient la diffusion des colorants dans l'eau pure, suivant l'ancien mode opératoire de GRAHAM (3) perfectionné par eux.

De l'examen des résultats concernant les multiples colorants envisagés, et en particulier la classe des colorants substantifs, Marcel BADER (4) dégage la conclusion suivante : ce n'est pas la grosseur des molécules qui règle la diffusibilité, mais plutôt le rapport du nombre de groupes électrophores SO^3H , au nombre total d'atomes.

Quoi qu'il en soit, les matières colorantes dont le pouvoir diffusif est nul forment avec l'eau de fausses solutions; comme le faisait remarquer Vignon (5), il existe une grande analogie entre la teinture par ces colorants substantifs et la teinture par les colorants insolubles comme le jaune de chrome. Le mécanisme de la fixation sur la fibre serait le même dans les deux cas. Les matières colorantes diffusibles forment au contraire avec l'eau des solutions vraies à dispersion moléculaire (type acide picrique) qui teignent les fibres par un processus tout différent.

(1) *Zeit. f. Elektrochem.*, 1907, t. 13, p. 41 ; 1908, t. 14, p. 235.

(2) *Zeits. f. Phys. Chem.*, 1923, t. 103, p. 349.

(3) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, 1851, t. II, p. 56 ; t. 80, p. 197 ; 1862, t. 121, p. 1.

(4) Thèse, Lausanne, 1917, p. 75, Atar, Genève.

(5) *Rev. Gén. Mat. Col.*, 1910, t. 14, p. 169.

ANALYSE CAPILLAIRE DES MATIÈRES COLORANTES SUBSTANTI-
VES. — La méthode des ascensions capillaires dans les fibres
a été préconisée, pour la première fois, par Schœnbein (1),
pour différencier les solutions colorantes à caractère colloïdal
accentué des solutions à dispersion élevée. Sahlbom (2) recon-
nut que l'ascension capillaire était étroitement liée à la charge
électrique de la phase dispersée ; tandis que, dans le papier
filtre, les colloïdes électro-négatifs s'élèvent presque au même
niveau que l'eau, les colloïdes électro-positifs accusent une
élévation minime, car ils subissent une floculation partielle
au contact des capillaires ; ce fait s'accorde avec la propriété
qu'ont les acides, émetteurs d'ions positifs, d'empêcher la coa-
gulation des particules colloïdales positives, et, par suite, de
favoriser leur ascension. Par une technique différente, Wo.
Ostwald (3) fut conduit aux mêmes résultats que Sahlbom ;
mais les conclusions concordantes de ces deux auteurs ont été
attaquées par Thomas et Garard (4), qui ont fait ressortir l'in-
fluence du degré de dilution sur la capillarisation des colo-
rants colloïdaux. Il faut tenir compte, en effet, de la variation
de dimension des granules avec la concentration de la solution.

Voici quelques chiffres extraits d'un travail de C. Jess (5)
et confirmés par Pelet-Jolivet (6) :

	Hauteurs d'ascension en mm.	
	Colorant	Eau
Acide picrique.....	161	185
Ponceau cristallisé.....	150	184,5
Violet d'oxamine.....	26,4	178
Rouge Congo	33,8	186,8
Benzopurpurine.....	0,42	125

(1) *Vorhandl. Natur. Geste Basel*, 1861, t. 4, p. 1.

(2) *Koll. Chem. Beih.*, 1910, t. 2, p. 79 ; *Koll. Zeits.*, 1911, t. 8, p. 1.

(3) *Koll. Zeits.*, 1908, t. 2, p. 20 ; *Koll. Beih.*, 1919, t. 10, p. 179.

(4) *Journ. Americ. Chem. Soc.*, 1918, t. 41, p. 101.

(5) Thèse, Lausanne, 1909.

(6) *Koll. Zeit.*, 1909, t. 4, p. 235 ; t. 5, p. 238 ; *Rev. Gén. Mat. Col.*, 1909,
t. 13, p. 254.

Ces chiffres montrent que les colorants substantifs se distinguent nettement des autres colorants acides : leur ascension capillaire est extrêmement faible, ce qui traduit une dispersion grossière, très éloignée de la dispersion moléculaire des solutions vraies. Les observations de Pelet-Jolivet (*loc. cit.*) sur le coton l'ont conduit à établir des relations entre l'ascension capillaire et l'affinité tinctoriale des colorants : le tableau suivant en donne un aperçu que je reproduis textuellement.

RELATIONS ENTRE LES PROPRIÉTÉS COLLOÏDALES ET TINCTORIALES
ET L'ASCENSION CAPILLAIRE

	RÈGLES		Pour l'ascension capillaire
	Pour la coagulation des colloïdes	Pour la teinture	
Acides.	Rendent les colloïdes plus difficilement coagulables.	Diminuent la teinture des bases de colorants.	Accroissent la hauteur d'ascension des bases de colorants.
Bases.	Agissent inversement.	Comme les acides.	Les acides de colorants ne montent plus.
Ions de signe inverse à celui du colloïde (colorant)	Produisent la coagulation.	Augmentent la teinture.	Diminuent l'ascension capillaire.
Ions de même signe.	Stabilisent les solutions colloïdales.	Retardent la teinture.	Augmentent l'ascension des bases, et non des acides.

Whittaker (1), puis tout récemment W. Weltzien et K. Jotze (2) ont fait une étude absolument semblable sur les soies artificielles. Ces derniers auteurs établissent que les résultats obtenus par Sahlbom sont valables aussi dans ce cas.

Teague et Buxton (3), puis Goppelsroeder (4) ont reconnu que la nature chimique de la fibre jouait un rôle dans l'analyse capillaire des matières colorantes; leurs études ont porté sur de nombreuses variétés de fibres. C'est ainsi que Ernst Pfeffer (5) a pu constater que les colorants substantifs ne se différencient plus des colorants acides à dispersion élevée si l'on compare les hauteurs d'ascension dans la soie; on peut s'en rendre compte par le tableau ci-dessous :

HAUTEURS D'ASCENSION DANS LES DIFFÉRENTES FIBRES

	LIN		LAINE		SOIE	
	Colorant	Eau	Colorant	Eau	Colorant	Eau
Ponceau cristallisé,.....	133 mm.	156	140	140	70,8	144
Rouge Congo..	48,2	161	132,4	154	79	160
Benzopurpurine	25,4	93	30,6	58,2	15,2	70,8

Plus récemment, Platz (6) a mis en évidence l'influence du degré hygrométrique, ainsi que de la température, sur la capillarisation des colorants directs : leur dispersion paraît s'accroître notablement par le chauffage.

Enfin, W. Kopaczewski (7) a fait une étude systématique de l'ascension électrocapillaire des colorants dans les gels colloïdaux : il a montré que la vitesse et l'amplitude du phénomène dépendaient avant tout du degré de dispersion micel-

(1) *Journ. Soc. Dyers and Col.*, 1926, t. 42, p. 86.

(2) *Chem. u. Phys. Techn. der Kuntseiden*, 1930, p. 350-358.

(3) *Zeit. f. Phys. Chem.*, 1907, t. 60, p. 46, 567.

(4) *Koll. Zeit.*, 1909, t. 4, p. 23, 94, 191, 236, 312; t. 6, p. 42; III, 174, 215, 268.

(5) *Thèse*, Lausanne, 1910.

(6) *Kapillar. analyse*, Leipzig, 1922.

(7) *Rev. Gén. Mat. Col.*, 1926, p. 30, 34.

laire de la solution colorante. Les résultats de cet auteur sont suffisamment précis pour permettre une classification des colorants dans l'ordre de leur finesse granulaire.

ULTRAMICROSCOPIE, ULTRAFILTRATION DES SOLUTIONS DE COLORANTS SUBSTANTIFS. — Envisagées à ce double point de vue, les solutions de colorants directs révèlent une grande diversité. En effet, tandis que la chrysophénine et l'érika B forment des solutions homogènes se rapprochant beaucoup de celles qui teignent les fibres animales (fluorescéine, éosine, bleu de méthylène, rouge de Magdala), les benzopurpurines et la benzoazurine donnent des systèmes dispersés à caractère nettement colloïdal. Mais entre ces deux cas extrêmes, la généralité des colorants substantifs fournit des solutions qui sont partiellement résolubles à l'ultra-microscope. Friedrich G. Jacoby (1) a observé, en particulier, que les sols de benzopurpurine 4 B ne sont pas composés exclusivement d'une phase dispersée colloïdale ; une partie de la matière colorante reste, à proprement parler, dissoute. Il a même été impossible à cet auteur de séparer la partie colloïdale de la partie dissoute par ultrafiltration de liqueurs concentrées ; celles-ci apparaissent sous l'ultramicroscope, sous la forme typique des sols à bâtons, et présentaient une double réfraction notable (2). Seules, les solutions de matières colorantes, dites insolubles (type : bleu d'aniline), sont totalement résolubles à l'ultramicroscope. Bien que le rouge Congo ait été classé, à ce point de vue, comme nettement colloïdal par Pelet-Jolivet (3), puis par Zsigmondy (4), il convient de remarquer que les dimensions particulières de ce colorant ne paraissent pas dépasser 20 μ , d'après les données de Wo. Ostwald (5).

La différenciation colloïdale des colorants par l'examen ultramicroscopique, telle que l'établit L. Michaelis (6), nous paraît arbitraire par la précision insuffisante des données numériques. Quant aux recherches d'ultrafiltration, les résultats obtenus par cette deuxième méthode divergent encore davantage : tandis que Ruggli et Fischli (7) déterminent la couleur des ultrafiltrats de rouge Congo, Michaelis (*loc. cit.*) n'obtient avec ce même colorant qu'un filtrat incolore. Comme

(1) *Leipzig, Monat. f. Textind.*, 1928, t. 10, p. 441 ; t. II, p. 487.

(2) *Rev. Gén. Mat. Col.*, 1909, t. 13, p. 9.

(3) *Loc. cit.*

(4) *Zeit. Phys. Chem.*, 1924, t. III, p. 211.

(5) *Kolloid Chem. Beih.*, 1919, t. 10, p. 197.

(6) *Manuel de Technique Physico-Chimique*, Paris, 1922.

(7) *Bull. Soc. Ch. Fr.*, 1925, t. 38, p. 552.

l'a montré C. Genin (1), les résultats dépendent du mode de préparation des filtres en collodion, ainsi que de la dimension de leurs pores.

Toutefois, R. Haller (2) a pu, de cette manière, déceler deux phases particulières dans les solutions bleues violacées de certains colorants substantifs nettement électro-négatifs, comme le bleu diamine 3 R. Par ultrafiltration, ces solutions donnent un filtrat plus rouge que le précipité ; elles contiennent donc deux sortes de particules : les unes, finement dispersées, tendant vers le rouge ; les autres, plus grosses, donnant à la solution sa couleur propre.

En résumé, on peut dire que les solutions substantives tiennent le milieu entre les solutions colloïdales proprement dites, totalement résolubles au microscope ou à l'ultramicroscope, et les solutions cristalloïdales amicroscopiques.

ELECTROPHORÈSE. — Les phénomènes de transport électrique permettent d'établir le signe des colloïdes, plus directement que l'analyse capillaire. Ils donnent, en outre, des résultats quantitatifs capables de soutenir une étude rationnelle, tout au moins en ce qui concerne la vitesse de transport.

J. Duclaux et Errera (3) ont étudié à fond les conditions théoriques de l'électrophorèse. La dissociation électrolytique en est un des facteurs principaux.

Dans la pratique, il convient d'envisager deux méthodes d'expérimentation bien différentes :

1°) On observe le déplacement de la surface de séparation entre la phase colloïde et la phase solution vraie. C'est ainsi qu'ont procédé notamment Picton et Linder (4), Whitney et Blake (5), A. Coehn (6), Galecki (7), Steigmann (8), Janek (9), Mukherjee (10), L. Michaelis (11). Par cette méthode, Léo Vignon (12) a constaté que les solutions de colorants substantifs à caractère nettement colloïdal (rouge Congo, noir diamine

(1) *Rev. Gén. Mat. Col.*, 1928, t. 32, p. 2, 20.

(2) *Koll. Zeits.*, 1921, t. 29, p. 95 ; 1922, t. 30, p. 249.

(3) *Rev. Gén. Colloïdes*, 1924, t. 2, p. 5.

(4) *Journ. Chem. Soc.*, 1897, t. 71, p. 568.

(5) *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1904, t. 26, p. 1339.

(6) *Zeits. f. Elektrochem.*, 1909, t. 15, p. 653.

(7) *Zeits. f. Anorg. Chem.*, 1912, t. 74, p. 199.

(8) *Koll. Zeits.*, 1920, t. 27, p. 37.

(9) *Koll. Zeits.*, 1924, t. 34, p. 103.

(10) *Proc. Roy. Soc. London*, 1923, t. 103, p. 102.

(11) *Koll. Zeits.*, 1924, t. 34, p. 322.

(12) *Rev. Gén. Mat. Col.*, 1910, t. 14, p. 169.

B H, bleu diamine 3 R, rouge St-Denis, etc...) présentaient au pôle positif de fortes augmentations de coloration, tandis qu'à la cathode, elles subissaient des décolorations notables, parfois totales.

2°) On détermine directement la vitesse de transport des particules colloïdales sous l'ultramicroscope. Cette méthode préconisée par Cotton et Mouton (1), a été suivie par de nombreux chercheurs, parmi lesquels nous citerons : The Svedberg (2), R. Ellis (3), L. Powis (4), A. Arkel (5), R. Kruyt (6). Les résultats obtenus sont évidemment bien plus précis que ceux fournis par le procédé « de visu ». L'électrophorèse des solutions substantives est alors apparue comme un phénomène plus complexe qu'on ne l'avait supposé tout d'abord. En effet, s'il est vrai que ces colorants directs possèdent une charge particulière négative bien caractérisée, il n'en reste pas moins que le transport anodique normal des micelles peut, dans certains cas, se compliquer d'un léger transport cathodique. Cotton et Mouton (*loc. cit.*) ont attribué, pour une part, ce phénomène, secondaire de transport inverse à une électrisation de contact par le verre. Si la vitesse de transport varie avec la tension appliquée aux bornes, elle dépend aussi du potentiel à la surface de séparation des deux phases, comme le montre la formule de Debye et Hückel (7) :

$$u = \frac{\zeta Hd}{6\pi\eta}$$

où u est la vitesse de transport, ζ le potentiel à la surface de séparation, H la tension, d la constante diélectrique et η la viscosité.

A. Bethe (8) a examiné l'influence du pH de la solution sur la vitesse de transport anodique de ces colorants : le transport diminue quand la concentration en ions (H^+) augmente, il arrive même que, pour de fortes acidités, certains colorants directs deviennent électro-positifs.

Les travaux de Walter (9) confirment ces faits : par addition d'électrolytes convenables, cet auteur a pu inverser le signe de certains colorants.

- (1) *Journ. de Chim. Phys.*, 1906, t. 4, p. 365 ; *C. R.*, 1904, t. 138, p. 1584.
- (2) *Koll. Zeits.*, 1919, t. 24, p. 156.
- (3) *Zeits. f. Phys. Chem.* 1912, t. 78, p. 321.
- (4) *Zeits. f. Phys. Chem.*, 1915, t. 89, p. 91.
- (5) *Koll. Zeits.*, 1923, t. 32, p. 91.
- (6) *Koll. Zeits.*, 1925, t. 32, p. 358.
- (7) *Phys. Zeits.*, 1924, t. 25, p. 49.
- (8) *Koll. Zeits.*, 1920, t. 27, p. 11 ; *Pflüger's Arch.*, 1916, t. 163, p. 147.
- (9) *Mell. Textilber*, 1924, t. 6, p. 592.

Enfin, W. Kopaczewski (1) a remarqué que les résultats des premiers expérimentateurs étaient entachés de grosses erreurs, du fait de l'électrolyse : les décolorations signalées par Vignon (*loc. cit.*), sont dues pour la plupart à une action des ions H^+ ou OH^- sur la matière colorante.

Voici ses résultats pour la catégorie des colorants directs pour coton :

Charge nulle	Charge négative	
Rouge pour coton.	Bleu pour coton (transport 2 cm).	
	Rouge Congo	» »
	Brun direct B	» »
	Brun direct SN	» »
	Gris direct J	» 4 cm.
	Rouge direct BP	» 4 cm. 5.
	Bleu direct	» 5 cm. 5.
	Vert direct	» 8 cm.

Ces vitesses de transport étaient mesurées sous des différences de potentiel ne dépassant pas 0,25 volts/cm., la durée de passage du courant étant 10 heures et la concentration des solutions 1 gr. par litre ; les électrodes étaient en platine.

CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE. — Les solutions colloïdales, composées de micelles, c'est-à-dire de très gros ions polymérisés, ont une conductibilité infiniment plus faible que celle des solutions vraies. On a même admis longtemps que ces solutions n'étaient pas conductrices. Selon Carvallo (2), ce serait seulement les ions libres fixés sur la micelle par adsorption qui permettraient le passage du courant électrique dans les solutions colloïdales.

Kopaczewski (3), reprenant les travaux de Okerblom (4), a étudié l'influence de la dilution sur la conductibilité des sols ;

(1) *Rev. Gén. Mat. Col.*, 1926, t. 30, p. 34.

(2) *Thèse*, Paris, 1913.

(3) *C. R.*, 1924, t. 179, p. 628.

(4) *Pflüger's Arch.*, 1900, t. 79, p. 516.

il a vérifié qu'en général, la dilution détachait les ions des micelles, ces ions libérés augmentant la conductibilité de la dispersion.

Cependant les solutions de matières colorantes substantives à caractère colloïdal nettement accentué se comportent à l'égard du courant électrique comme des électrolytes ; leur conductibilité est du même ordre de grandeur que celle des solutions vraies. Les publications déjà anciennes de Miolati (1), de Hantzsch (2), de Biltz (3) établissent nettement ce point.

Léo Vignon (4) ne faisait aucune différence à cet égard entre les solutions électrolytiques et les solutions très diluées des colorants substantifs ; mais il faisait remarquer l'influence de la concentration sur la conductibilité de ces dernières solutions, la dissociation ionique croissant très vite avec la dilution. Le premier, cet auteur a fait ressortir le rôle de la température dans les variations d'ionisation des dites solutions. Pelet-Jolivet et Wild (5) ont calculé les vitesses de migration des ions colorants en fonction de la conductibilité moléculaire limite ; ils ont pu se rendre compte que la conductibilité n'était due en aucun cas à une dissociation hydrolytique ; la recherche des ions H^+ par la méthode de Bredig donnant chaque fois des résultats négatifs (6), Bayliss (7), ainsi que Michaelis et Rona (8), confirment les vues de ces auteurs. De son côté, W. Biltz (9) admet l'existence d'une hydrolyse caractérisée dans certains cas. Krafft (10) constate que l'élévation de température favorise le phénomène hydrolytique. Pour Bary (11), l'hydrolyse n'intervient que dans des cas d'espèce ; il fait remarquer que les acides libres du rouge Congo et de la benzopurpurine expérimentés par A. Wild (12) ne sont pas dissociés par leur dissolution dans l'eau, tandis que les acides libres du ponceau cristallisé et du jaune naphtol S ont sensiblement la même conductibilité que leurs sels de Na ou de Mg.

Les déterminations récentes de Nordensen (13), puis de Dhar

(1) *Berichte*, 1890, t. 23, p. 1788-1895 ; t. 28, p. 1696.

(2) *Berichte*, 1900, t. 33, p. 752 ; *Berl. Ber.*, t. 33, p. 278.

(3) *Zeits. f. Phys. Chem.*, 1911, t. 77, p. 101.

(4) *C. R.*, 1907, t. 144, p. 81 ; *Rev. Gén. Mat. Col.*, 1907, t. II, p. 33.

(5) *C. R.*, 1908, t. 147, p. 683.

(6) *Rev. Gén. Mat. Col.*, 1909, t. 13, p. 9.

(7) *Proc. Roy. Soc.*, 1909, t. 81, p. 26.

(8) *Biochem. Zeits.*, 1919, t. 97, p. 57.

(9) *Zeits. f. Phys. Chem.*, 1911, t. 77, p. 91.

(10) *Loc. cit.*

(11) « Les fibres textiles et la teinture », Dunod, 1927, p. 182.

(12) Thèse, 1909, Lausanne.

(13) *Koll. Zeits.*, 1915, t. 16, p. 65.

et Chakravarti (1) montrent que les solutions fraîches de colorants ont une conductibilité plus faible que les solutions âgées, ayant évolué avec le temps.

Les chiffres trouvés ne différencient pas nettement les colorants substantifs d'autres colorants acides à pouvoir diffusif bien plus élevé. Voici, par exemple, les conductivités moléculaires limites pour une dilution infinie, du jaune naphthol S et du ponceau cristallisé, d'une part, du rouge Congo et de la benzopurpurine 4 B, d'autre part.

	μ_{∞}
Ponceau cristallisé	98,9
Jaune naphthol S.....	124
Rouge Congo.....	93,3
Benzopurpurine.....	103,1

Si, comme l'a prouvé d'abord Knecht (2), la dissociation électrolytique de solutions pures de colorants substantifs peut devenir normale aux grandes dilutions, il n'en reste pas moins vrai que les solutions concentrées de ces mêmes colorants contiennent, outre des molécules dissociées, des granules colloïdaux visibles à l'ultramicroscope. Implicitement, Pelet-Jolivet (3) admettait déjà la constitution collo-électrolytique des solutions de colorants substantifs pour coton ; il justifiait sa conception par la concomitance de l'accroissement de la conductibilité équivalente, d'une part, et de la diminution du nombre des micelles, d'autre part, dans les solutions progressivement diluées.

PRESSIION OSMOTIQUE. — L'analogie qui existe entre les gaz parfaits et les solutions cristalloïdales conduit à admettre, pour ces dernières, la loi de Van't'Hoff : « *Les pressions osmotiques sont proportionnelles aux concentrations moléculaires* », cette loi s'appliquant entre certaines limites de concentration.

(1) *Koll. Zeits.*, 1927, t. 42, p. 120.

(2) *Journ. Soc. Dyers and Col.*, 1909, p. 25.

(3) « *Die Theorie der Farbeprozesses* », Steinkopff, 1910, p. 26.

Pour les solutions colloïdales, les pressions osmotiques observées sont toujours très faibles en comparaison de celles des solutions vraies ; et la loi de Van't'Hoff ne semble pas applicable (1). Toutefois, des nombreuses déterminations faites, on peut déduire une proportionnalité entre le nombre total des particules et la pression osmotique des suspensions. Les dimensions micellaires jouent aussi un rôle important ; pour Smoluchowski (2), la pression osmotique varie en raison inverse du cube des rayons, en supposant les granules sphériques, conformément à la formule :

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{(r_2)^3}{(r_1)^3}$$

qui s'appliquerait à toutes les solutions colloïdales.

J. Duclaux (3) voyait un rapport étroit entre la pression osmotique des solutions colloïdales et leur conductibilité électrique ; ces deux constantes physiques ne dépendraient que du nombre d'ions fournis par la micelle. Mais cette conception a été vivement critiquée par J. Alexander (4) ; les récentes mesures tonométriques semblent en effet prouver que les micelles ionisées n'exercent pas toutes une pression osmotique uniforme.

En particulier, les solutions de colorants directs pour coton ont une constitution très complexe.

De toutes les matières colorantes, c'est la classe des colorants substantifs qui a été le mieux étudiée au point de vue tonométrique. Les curieux résultats des mesures effectuées par M. Bayliss (5) sur le rouge Congo ont suscité des interprétations diverses de J. Duclaux (6), puis de W. Biltz (7), lequel se rallia ultérieurement à la thèse de Duclaux (8). Tandis que Bayliss (9) établissait l'influence du degré de dispersion sur la pression osmotique des solutions colorantes, Biltz et von Vegesack (10) calculaient, d'après la diminution de pression osmotique, les coefficients d'association en présence d'électrolytes ;

(1) Cf. « Chimie des Colloïdes », L. Meunier, Paris, Baillière, 1924, p. 45-48 ; et Haller, *Koll. Zeits.*, 1929, 49, 74.

(2) *Zeits. Phys. Chem.*, 1917, t. 92, p. 129.

(3) Thèse, Paris, 1904.

(4) *Coll. Chemistry*, New-York, 1926, t. 1, p. 251.

(5) *Proc. Roy. Soc.*, 1909, t. 81, p. 26.

(6) *Koll. Zeits.*, 1910, t. 7, p. 77.

(7) *Zeits. Physik Chem.*, 1910, t. 68, p. 357 ; t. 73, p. 481.

(8) *Zeits. Physik Chem.*, 1911, t. 77, p. 91, 110.

(9) *Koll. Zeits.*, 1910, t. 6, p. 23.

(10) *Zeits. Phys. Chem.*, 1909, t. 68, p. 357.

une addition de sels, si minime soit-elle, provoque un grossissement des particules de rouge Congo.

Des multiples travaux concernant les variations de la pression osmotique p , en fonction de la concentration c , il ressort nettement que le rapport $\frac{p}{c}$ décroît régulièrement à mesure que la concentration augmente, sans toutefois subir de grandes variations. Voici, à cet égard, quelques valeurs trouvées par Biltz et Vegesack (1), et confirmées par Bayliss (2) :

Concentration c en 0,0	Pression osmotique p en cm.	Rapport $\frac{p}{c} \times \frac{1}{10}$
0,559	4,15	0,770
1,44	10,24	0,695
2,87	18,70	0,652
4,31	25,30	0,587

Les variations du rapport $\frac{p}{c}$ sont-encore plus faibles pour les fortes concentrations en rouge Congo ; le tableau ci-dessous, extrait d'une publication de Donnan et Harris (3) met ce fait en évidence :

Concentration c en 0/0	Pression osmotique p en cm.	$\frac{p}{c}$
12,76	31	2,43
26,17	60,3	2,30
50,16	113,9	2,27
60,33	136,3	2,26

(1) *Trans. Chem. Soc.*, 1911, t. 99, p. 1545-1554.

(2) *Zeits. Phys. Chem.*, 1910, t. 73, p. 481.

(3) *Proc. Roy. Soc.*, 1911, t. 84, p. 229.

Ce rapport, sensiblement constant, conduit à assigner au rouge Congo un poids moléculaire très voisin de celui qu'exige sa formule de constitution, ce qui a laissé croire aux auteurs que, en solutions très concentrées, les molécules du colorant n'étaient ni associées, ni dissociées.

Bayliss (1) trouva, pour une solution de rouge Congo, à 3 gr. 0/00, à la température de 30°, une pression osmotique égale à 97 0/0 de la pression théorique calculée en supposant une dissociation électrolytique nulle. A la même concentration,

R. Zsigmondy (2) trouva : $\frac{P \text{ observée}}{P \text{ calculée}} = 95,4 \text{ 0/0}$. Les vues de

Donnan (3) concernant l'influence des impuretés salines dialysables sur la pression osmotique expliquent la divergence des résultats.

Les variations de pression osmotique en fonction de la température ont donné lieu à des controverses entre Biltz et A. von Vegesack (4), d'une part, et Bayliss, d'autre part ; tandis que

les premiers trouvaient que le rapport $\frac{P}{T}$ allait en croissant et en déduisaient que la dispersion augmentait avec la température. Bayliss trouvait ce rapport remarquablement constant pour le rouge Congo, ce qui indiquerait aussi que la loi de Van't'Hoff s'applique à ce colorant.

Toutes ces observations montrent, en somme, que les solutions de colorants substantifs ont une constitution intermédiaire entre celle des solutions cristalloïdales et celle des solutions colloïdales proprement dites. En effet, les solutions vraies électrolytiques possèdent une pression osmotique qui croît moins vite que la concentration, puisque leur coefficient de dissociation diminue quand la concentration augmente. Dans les solutions colloïdales, au contraire,

J. Duclaux (5) a constaté que le rapport $\frac{P}{c}$ croissait très vite avec la concentration.

Les colorants substantifs rentrent dans la catégorie des *électrolytes colloïdaux*, ou *colloëlectrolytes*, noms consacrés par Biltz (6).

(1) *Proc. Roy. Soc.*, 1911, t. 84, p. 229.

(2) *Zeits. f. Phys. Chem.*, 1924, t. 3, p. 211.

(3) *Loc. cit.*

(4) *Loc. cit.*

(5) *Journ. Chim. Phys.*, 1905, t. 5, p. 40 ; 1909, t. 7, p. 407.

(6) *Zeits. Phys. Chem.*, 1913, t. 83, p. 625.

En un sens, cette dénomination est à critiquer, car la plupart des solutions aqueuses colloïdales sont des électrolytes à un degré suffisant de dilution, mais d'un autre côté, elle met bien en lumière la structure, à la fois micellaire et moléculaire, des solutions de colorants directs. La faible solubilité de ces colorants, due au petit nombre de groupements salifiés qu'ils renferment dans leur molécule, facilite, du reste, la polymérisation des molécules simples en micelles.

Dans une étude approfondie sur l'état de division en solution aqueuse des colorants à grosses molécules, R. ZSIGMONDY (1) invoque la théorie des attractions ioniques de DEBYE et HUCKEL (2) pour lever la contradiction apparente d'une pression osmotique sensiblement proportionnelle à la concentration, et d'une conductibilité électrique élevée. En effet, tandis que la première observation conduit à la conception que les colorants directs en solution aqueuse se comportent comme des non-électrolytes, la deuxième plaide pour une conclusion inverse. S'inspirant de nombreux résultats d'ultrafiltration, l'auteur fait remarquer que, en général, ce ne sont pas les molécules simples, ni les ions, mais plutôt des gros agrégats micellaires partiellement dissociés, qui prédominent dans de telles solutions. En particulier, dans la catégorie des benzopurpurines, les molécules simples non polymérisées seraient totalement absentes.

Mais c'est à Jacques DUCLAUX (3) que revient le mérite d'avoir élucidé le problème de la constitution des solutions colloélectrolytiques des colorants de benzidine. Voici un bref aperçu de son raisonnement :

Si l'on prend, par exemple, le cas du rouge Congo, qui renferme deux groupements : $-\text{SO}^-\text{Na}$ par molécule (tétrazo de benzidine copulé avec 2 molécules d'acide naphthionique), sa solution contiendra :

1° Des molécules simples $\text{R} (\text{SO}^-\text{Na})^2$ non dissociées ;

2° Les mêmes molécules dissociées en ions :



3° Des micelles non dissociées, ou molécules polymérisées :



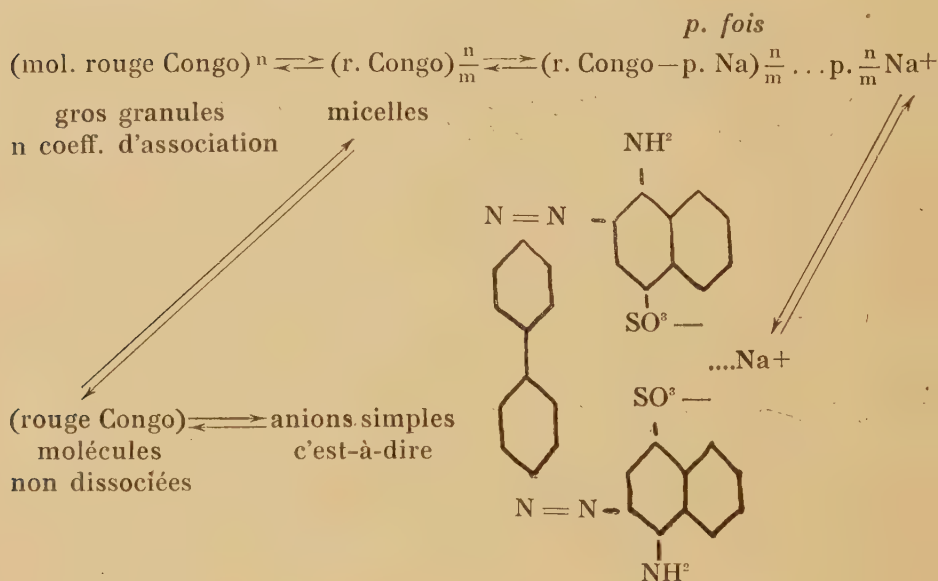
(1) *Bull. Soc. Chim.* 1926, t. 40, p. 833.

(2) *Physik Zeits.*, 1923, t. 24, p. 185, 305.

(3) *Koll. Zeits.*, 1910, t. 6, p. 23, 30 ; t. 8, p. 73, *Journ. Chim. Phys.*, 1909, p. 405 ; *Proceed. Roy. Soc.*, t. 81, p. 271 ; *Chem. Catal.*, New-York, 1926.

4° Les mêmes micelles dissociées en $2n$ ions Na^+ et n ions $[\text{R}(\text{SO}^3)^2]^-$.

La composition complexe d'une solution de rouge Congo peut alors être représentée par le schéma ci-dessous (1) :



En supposant que la vitesse de migration des anions est sensiblement peu différente de celle des ions Cl , on arrive à conclure que la conductibilité d'une solution de rouge Congo est égale à celle d'une solution de NaCl contenant le même nombre d'ions Na ; or, on a précisément vérifié que la conductibilité moléculaire d'une solution de rouge Congo à 1 0/0 était égale à la conductibilité limite de NaCl .

Cette conception permet d'expliquer sans difficulté toutes les propriétés du rouge Congo en solution ; elle s'applique évidemment à l'ensemble des colorants substantifs pour coton, dont le rouge Congo est le prototype.

VISCOSITÉ. — La viscosité des solutions de matières colorantes varie, en général, avec le temps, comme leur conductibilité. Ces variations atteignent une amplitude considérable

(1) Cf. Thèse, M. Bader, Lausanne, 1917, p. 77.

dans la classe des colorants substantifs. C'est ainsi que Biltz (1), expérimentant les benzopurpurines, a montré que la viscosité de ces solutions croît dans des proportions considérables durant les premières heures, puis plus lentement, et atteint enfin une valeur constante. Le phénomène est donc du même ordre, mais beaucoup plus rapide que celui que l'on observe avec la gélatine ou d'autres colloïdes lyophiles. Sans doute, faut-il attribuer cette différence au fait que le gonflement des granules de colorant est faible vis-à-vis de celui des matières protéiques.

Tout récemment, A. SPITALNY (2) a montré que, si l'on prend deux colorants substantifs de constitutions très voisines, comme le bleu Chicago 6 B et la benzopurpurine, en solutions concentrées, le plus visqueux est celui qui a le moins, ou pas du tout, de groupements électrophores (OH) ou (SO³H) (benzopurpurine) ; la viscosité varie donc en sens inverse de la solubilité ou de la diffusibilité.

Applicant la formule de diffusion d'EINSTEIN (3), Paul BARY (4) a étudié les variations de la quantité d'eau absorbée par les granules d'une matière colorante substantive en solution, en fonction de la concentration et de la température. Le gonflement croît en solutions concentrées et diminue dans les solutions chaudes. C'est là une précieuse indication quant à l'état de dispersion de la solution : en effet, le gonflement diminuant avec la grosseur des particules, les granules sont d'autant plus gros que la concentration est plus grande et la température plus faible (5).

De son côté, F.-G. JACOBY (6) a repris les expériences de BILTZ sur la benzopurpurine 4 B, en contrôlant ses mesures de viscosité par des mesures optiques.

(1) *Loc. Cit.*

(2) « *Newsellen de l'Industrie Textile et de Commerce de H. B. S. S. v.* 1930, t. 4-5, p. 77-81.

(3) *Loc. cit.*

(4) *C. R.*, 1920, p. 170, 1388.

(5) G. Bary, « *Les fibres textiles et la teinture v.* Paris, Dunod, 1927.

(6) *Rev. Gén. Mat. Col.*, 1929, p. 373.

RÉSUMÉ

De l'ensemble des travaux que nous venons de rappeler, sur la nature des solutions des colorants de benzidine, il résulte qu'elles présentent, tantôt le caractère colloïdal (cryoscopie, ébullioscopie, dialyse, diffusibilité, ascension capillaire, électrophorèse), tantôt le caractère mixte, semi-colloïdal (ultramicroscopie, ultrafiltration, viscosité) ; et, parfois même, elles peuvent se comporter, du moins en apparence, comme des solutions purement cristalloïdales (conductibilité électrique, pression osmotique). Il ressort avec évidence que les propriétés colloïdales des solutions de colorants substantifs, dépendent étroitement de la constitution chimique de leurs molécules.

En définitive, on peut poser en principe qu'une solution substantive quelconque renferme simultanément une partie du colorant dissoute (solution vraie), et une autre partie à l'état de dispersion colloïdale. La proportion relative de ces deux phases est éminemment variable car la solution évolue sans cesse, sous l'influence de facteurs très divers dont le principal est, sans conteste, la proportion d'électrolytes qui accompagnent la matière colorante. La dilution et l'élévation de température diminuent, en général, la colloïdité des solutions.

Dans quel groupe de colloïdes peut-on placer les colorants substantifs ? Tandis que FREUNDLICH et WO. OSTWALD les classent comme suspensoïdes, PESKOF (1) les considère comme des colloïdes lyophiles. En réalité, chaque colorant substantif est une individualité jouissant de propriétés particulières, et la cause de ces divergences réside en la variété de la nature chimique de leurs molécules.

N. B. — Les mesures de tensions superficielles effectuées sur les solutions de colorants substantifs, ne permettant pas de les différencier des solutions colorantes ordinaires, nous avons jugé inutile d'en rendre compte.

(1) « Nouvelles de l'Industrie Textile et du Commerce de l'U. R. S. S. », 1926, p. 5 ; 1929, p. 1.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

I. L'ABSORPTION DE LA LUMIÈRE PAR LES TEINTURES

Chacun sait à quel point la couleur d'un corps dépend de sa constitution. Aussi, ce fut tout d'abord dans un but d'identification qu'on songea à utiliser cette nouvelle propriété physique des solutions de matières colorantes. La détermination des colorants, naturels ou artificiels, par le simple examen du spectre d'absorption de leurs solutions, a fait l'objet de très nombreuses recherches depuis 1878 (1), parmi lesquelles il convient de signaler le très important travail de FORMANEK et GRANDMOUGIN (2), montrant que la caractérisation des matières colorantes organiques par voie spectroscopique, est plus sûre et plus rapide que n'importe quelle méthode chimique ; GRANDMOUGIN a élaboré (3), jusque dans les moindres détails, la mise au point de ce nouveau procédé d'analyse, envisageant notamment l'influence du solvant employé sur le spectre d'absorption des solutions.

(1) Cf. Lepel (*Ber.*, 1878, 11, 1146) ; Vogel (*Ber.*, 1878, 11, 622, 1371 ; *Ann. der Chem.*, 1886, 26, 587) ; Bernthsen (*Ber.*, 1884, 16, 1945) ; Hartley (*Chem. Soc.*, 1887, 51, 152 ; 1891, 59, 107) ; Vögel (*Ann. der Chem.*, 1891, 43, 449) ; Krüss (*Zeit. f. Analyt. Chem.*, 1889, 21, 182 ; *Zeits. f. Phys. Chem.*, 1895, 18, 559) ; Camichel et Bayrac (*C. R.*, 1901, 132, 485-482), etc...

(2) *Spectralanalyt. Nachweis. d. Kunst. organ. Farbstoffe*, Berlin, 2^e éd., 1913.

(3) Cf. Grandmougin, *T. I. B. A.*, 1923, 1, 801-915 ; 1924, 2, 227.

EFFET DE LA CONCENTRATION DES SOLUTIONS COLORANTES SUR L'ABSORPTION. — La concentration des solutions exerce, de son côté, un effet notable sur la position, la largeur et l'intensité des bandes d'absorption ; mais l'étude systématique des variations du spectre en fonction de la concentration n'a été faite jusqu'ici que d'une façon assez incomplète (1) ; les solutions substantives, en particulier, restent à ce point de vue mal étudiées.

Il faut toutefois citer W.-C. HOLMES (2), qui a englobé dans son étude une centaine de colorants définis, dont il a fait des solutions de concentration très variable ; ses mesures consistaient en la détermination photométrique des radiations du spectre d'absorption obtenu au travers des liqueurs, au moyen d'un spectrophotomètre, type Hilger, équipé avec un photomètre Nüttig. Dans l'ensemble, HOLMES constata qu'avec une dilution croissante, le maximum d'absorption d'un colorant donné se déplace vers l'extrémité la plus réfrangible du spectre. La grandeur de ce déplacement dépend essentiellement de la constitution chimique de la molécule : elle est assez notable dans le cas des dérivés azoïques, considérable dans les séries azinique et thiazinique, tandis qu'elle apparaît négligeable pour les dérivés diaminés du triphénylméthane et du diphénylnaphtylméthane. C'est ainsi qu'un colorant peut manifester en solutions très diluées une coloration opposée à la sienne propre : on constate dans la pratique, que l'addition de certains colorants correctifs bleus rougit parfois les bains de teinture, c'est-à-dire agit en sens inverse de l'effet désiré : paradoxe apparent dont la concentration seule est la cause.

Ce n'est donc pas une action purement physique qu'exerce la dilution, puisqu'elle présente un caractère éminemment spécifique ; dans certains cas, il paraît nécessaire, pour expliquer les faits observés, d'invoquer une modification constitutionnelle ou de faire appel à l'hypothèse d'un changement moléculaire radical.

COULEUR ET CONSTITUTION DES SOLUTIONS COLORANTES. — Si la théorie de la chromoisomérisation (3) a été très souvent mise

(1) Cf. Rudolf, *Jahrbuch d. Elektrochem.*, 1907, 3, 423 ; Kayser, *Handbuch d. Spektroskopie*, 1905, 3, 109 ; Kalandek, *Physik. Zeits.*, 1908, 9, 128 ; Dahn, *Americ. Chem. Society*, 1917, 39, 1338 ; Baker, Davidson et Balmain, *Journ. of Soc. of Dyers and Colourists*, 1925, 41 (8), 267.

(2) *Journ. of Ind. and Engineering Chem.*, 1923, 15, 833.

(3) Cf. Berthoud, « Photochimie », Paris, Dunod, 1927.

en avant par les auteurs (1), ce n'est que dans des cas exceptionnels qu'on a pu isoler les deux formes tautomères supposées. D'ailleurs, à parcourir la littérature de ces dix dernières années, on s'aperçoit que les plus fervents adeptes de cette théorie l'ont abandonnée complètement par la suite pour se rallier à des hypothèses plus modestes, mais vérifiées par l'expérience (2). Dans la grande majorité des cas, on peut expliquer les variations qualitatives et quantitatives de l'absorption des solutions colorantes avec la dilution, par une agrégation moléculaire à caractère colloïdal (croissant avec la concentration, comme nous l'avons montré dans la première partie de cet ouvrage). Telle est la conclusion à laquelle arrivent HOLMES (3) et P. BARY (4), après avoir passé en revue toutes les causes possibles du phénomène. Ces auteurs ne font du reste que reprendre, sous une forme plus développée, l'idée anciennement énoncée par Stenger (5) que « l'absorption de la lumière par une solution dépend des dimensions de la molécule physique du corps dissous, et par suite, varie avec le degré d'agrégation, de la molécule chimique du solvant ». Les vues de SHEPPARD (6) concernant l'interdépendance de l'absorption lumineuse et de l'état colloïdal des solutions sont encore venues renforcer cette conception.

Le développement de nouvelles bandes d'absorption dans le spectre pourrait être considéré comme le critère d'une modification dans les caractères colloïdaux d'une solution. Malheureusement, aucune étude approfondie, établissant avec netteté un parallélisme entre les caractères colloïdaux et les données spectroscopiques des solutions colorantes, n'est venue étayer cette théorie. Peut-il exister une relation entre les constantes spectrophotométriques et les constantes colloïdales d'une solution colorante ? On peut en douter *a priori* si l'on considère la lenteur et le caractère latent et progressif des évolutions colloïdales, contrastant avec les transitions brusques d'une bande à l'autre observées dans les spectres de solutions de concentration différente. Il n'en reste pas moins vrai, pratiquement, que des variations dans l'état colloïdal

(1) Cf. Hantzsch, *Zeits. f. Elektrochem.*, 1913, 18, 473 ; *Zeits. f. Kolloid*, 1914, 15, 79 ; R.-W. French, *Journ. Ind. and Eng. Chem.*, 1924, 16, 635 ; Wo. Ostwald, *Kolloidchem. Beihefte*, 1919, 10, 280.

(2) Cf. Hantzsch, *Ber.*, 1915, 48, 158.

(3) *Journ. of Ind. and Eng. Chem.*, 1924, 16, 35.

(4) « Les fibres textiles et la teinture », Paris, Dunod, 1927, p. 168.

(5) *Annalen der Phys. und Chem.*, 1888, 33, 577.

(6) *Proceedings of Royal Society* (London), 1909, 82 A, 256.

d'une matière colorante organique à poids moléculaire élevé entraînent toujours des modifications importantes d'absorption lumineuse.

INFLUENCE DU DEGRÉ DE CONDENSATION DE LA PHASE DISPERSÉE SUR L'ABSORPTION DE LA LUMIÈRE PAR LES SOLS COLLOÏDAUX. — L'hypothèse de STENGER (*Loc. cit.*) a été vérifiée surabondamment par les nombreux travaux de The. SVEDBERG (1) et de ses collaborateurs. En contrôlant par des mesures optiques et colorimétriques les modifications qui se produisent dans le degré de dispersion de diverses solutions colloïdales et en particulier de nombreuses solutions colorantes, lorsqu'agissent certains facteurs appropriés, l'école de SVEDBERG a consacré par l'expérience cet axiome que « l'absorption lumineuse spécifique de la phase dispersée croît avec le degré de condensation, tandis que, au contraire, elle diminue si le système tend vers la forme solution vraie » (2).

Il convient ici de mentionner spécialement N. PIHLBLAD (3), qui a mis à profit la règle précitée pour étudier l'action coagulante des électrolytes sur des hydrosols divers en mesurant l'absorption lumineuse des liqueurs au moyen d'un spectrophotomètre. De la même manière a été observée l'influence des solvants sur le degré de dispersion des sols.

Il existe une relation mathématique entre le coefficient d'absorption lumineuse et le volume occupé par les particules d'une solution colloïdale. La loi de lord RAYLEIGH (4), conçue tout d'abord pour les milieux troubles formés par de fines particules sphériques en suspension dans un fluide, puis étendue au cas des solutions colloïdales proprement dites, se traduit en effet par la formule :

$$D = ANv^2 \times \frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2},$$

où D exprime la densité optique ou coefficient d'absorption par unité d'épaisseur, N le nombre des particules par unité de volume, v leur volume, n l'indice de réfraction de la matière qui les constitue, n_0 l'indice du fluide où elles sont en suspension, A une constante dépendant seulement de la longueur d'onde.

(1) *Koll. Zeits.*, 1909, 4, 163 ; 5, 318.

(2) Cf. Pihlblad : « Lichtabsorption und Teilchengrösse in dispersen systemen », Diss. Upsala, 1918.

(3) *Zeits. f. Phys. Chem.*, 1912, 81, 417 ; 1917, 81, 415 ; 1918, 92, 471.

(4) *Philosophical Magazine*, 1899, 47, 375 ; *Proceed. Roy. Soc.*, 1910, 84, 25.

Dans de nombreux cas d'évolution des suspensions colloïdales, on observe un grossissement des particules. Ce grossissement est en général un phénomène complexe, car l'accroissement des particules élémentaires peut aussi s'accompagner d'une absorption de solvant due à un véritable gonflement des micelles au sein du liquide qui les tient en suspension. Si la phase dispersante ne participe pas au phénomène, on peut considérer que le volume total de la phase dispersée : $V = N v$, reste invariable au cours de la transformation, ainsi que l'indice n ; on voit ainsi que la densité optique est proportionnelle au volume individuel v des particules. Cette conclusion est encore pratiquement valable, comme l'a montré A. BOUTARIC (1), dans le cas d'une agglomération des granules par gonflement, où chaque micelle s'entoure d'une gaine de liquide dispersant, selon la conception de Duclaux. L'étude des variations quantitatives de l'absorption lumineuse au cours de l'évolution d'une solution colloïdale, permet donc toujours de suivre le processus de la transformation.

Quant aux modifications qualitatives de l'absorption, elles dépendent aussi étroitement du degré de dispersion. On sait, par exemple, que la couleur des hydrosols varie avec les dimensions particulières (2) ; la teinte maxima est obtenue en général dans la zone de dispersion colloïdale. De nombreux travaux sur la couleur des solutions colloïdales ont conduit Wo. OSTWALD à poser la règle suivante : « Avec une dispersion décroissante, la nuance se déplace du côté des faibles longueurs d'onde » (3). Paul Bary (*Loc. cit.*), appliquant ces considérations générales au cas des solutions colorantes, spécifie que l'accroissement progressif des dimensions micellaires se traduit par une évolution de la nuance des dispersions vers le bleu ; mais, pour lui, la phase finement dispersée émettrait dans certains cas un rayonnement jaune qui tendrait d'abord vers le rouge, et enfin vers le bleu par polymérisation.

CAS PARTICULIER DES COLORANTS SUBSTANTIFS. — Nous nous sommes proposé, dans le présent travail, d'étudier les modifications colloïdales qui se produisent au sein des solutions de colorants substantifs sous l'influence de facteurs divers, en ayant recours à des mensurations d'absorption.

(1) C. R., 1930, 191, 1332.

(2) Cf. L. Meunier, « Chimie des Colloïdes », Paris, Baillière, 1924, p. 38.

(3) *Kolloïdchem. Beihefte*, 1911, 2, 102, 455.

Parmi les études peu nombreuses qui ont trait à la couleur et à la dispersion des solutions substantives, il faut mentionner celle de R. HALLER (1), qui a montré, par ultrafiltration, que certaines solutions bleues tenaient en dispersion deux espèces de particules, les unes grossières, tendant vers le bleu, d'autres beaucoup plus fines, tendant vers le rouge. RUGGLI et FISCHI (2) ont confirmé, bien qu'indirectement, les résultats de HALLER : partant des mêmes solutions violacées, ils y ont effectué des teintures simultanées de coton et de laine, et ils ont observé que la fibre cellulosique était teinte en bleu, tandis que la fibre animale l'était en rouge : résultats tout à fait concordants avec les précédents, le coton adsorbant de préférence les grosses particules, la laine se teignant dans la phase finement dispersée qui se rapproche de l'état moléculaire.

Les mêmes auteurs ont vérifié d'autre part (3) que, par chauffage, la nuance des solutions substantives évolue en général vers le rouge ; or, comme nous l'avons relaté dans notre étude bibliographique, une élévation de température dégrade les particules grossières, et partant augmente le degré de dispersion des solutions. Cette nouvelle observation montre que la règle de dispersion d'OSTWALD, citée plus haut, s'applique spécialement aux solutions substantives.

La couleur des solutions substantives doit donc être envisagée comme un critérium très sensible de leurs modifications d'équilibre.

(1) *Koll. Zeits.*, 1921, 29, 95 ; 1922, 30, 249 ; 1926, 38, 246.

(2) *Helvetica Chimica Acta*, 1924, 7, 1013.

(3) *Bull. Soc. Ch. Fr.*, 1925, 38 (1), 55.

II. MENSURATION DE LA COULEUR

COLORIMÈTRES

Citons tout d'abord les colorimètres usuels qui ne visent qu'à la détermination de la concentration d'une matière colorante en solution :

a) *Les colorimètres à épaisseur variable*, basés sur la loi de Beer, où la solution à doser est comparée avec une solution standard ; l'ajustement des deux teintes s'effectue en faisant varier la hauteur d'une des colonnes liquides, et ce résultat atteint, on suppose que les molécules du corps dissous sont en nombre égal dans les deux liqueurs ; la lecture directe du rapport des épaisseurs donne alors la concentration cherchée. Le principe même de ces colorimètres est défectueux, car il ne tient aucun compte des variations de teinte en fonction de la dilution, et implique une proportionnalité entre l'intensité de coloration d'une solution et la masse du colorant dissous ; or, comme nous l'avons déjà montré, cette relation ne peut être vérifiée que dans des cas exceptionnels. D'autre part, il est impossible d'obtenir une égalité parfaite des teintes.

b) *Les colorimètres dits « à dilution »*, où l'ajustement des deux plages colorées est effectué par dilution progressive de la liqueur la plus concentrée. On obtient ainsi une identité parfaite des deux nuances, puisque les deux solutions représentent deux équilibres identiques d'ionisation, d'hydrolyse, d'agrégation colloïdale, etc... Au surplus, comme la sensibilité de l'œil n'est pas la même pour toutes les dilutions, on envisage dans ces appareils une concentration optima pour la comparaison optique. La précision des résultats obtenus est beaucoup plus satisfaisante par cette méthode que par la précédente ; néanmoins, les colorimètres à épaisseur variable sont encore les plus employés.

Les « colorimètres » proprement dits, qui donnent réellement la « mesure de la couleur », sont basés sur les lois fon-

(1) Cf. H. B. Gordon : « Mesure de l'intensité colorimétrique des couleurs », *Color Trade Journal*, 1921, 6, 61.

damentales de la coloristique, qu'il convient de rappeler ici succinctement, avant d'aborder l'étude critique des différents appareils utilisés jusqu'à ce jour.

NOTIONS FONDAMENTALES DE LA COLORISTIQUE. — On sait que les différentes radiations simples qui composent le spectre solaire produisent sur la rétine des impressions de qualité différente ; la sensation qui en résulte est celle de *nuance*. Les radiations complexes composées de plusieurs radiations simples produisent des sensations colorées complexes ; l'objet de la colorimétrie est précisément l'étude qualitative et quantitative de ces sensations, produites par tous les mélanges possibles de radiations simples. Plus exactement, étant donné un rayonnement complexe, défini par sa courbe spectrale d'énergie (1), on devra prévoir la sensation correspondante.

L'expérience montre que la spécification d'une couleur quelconque nécessite trois données :

1° la *nuance*, ou répartition de la couleur dans l'échelle spectrale ; on peut la définir par la longueur d'onde moyenne ou par la longueur d'onde de la radiation simple prépondérante.

2° la *pureté*, ou degré de saturation, qui définit la place de la sensation colorée dans l'échelle qui va du gris, ou absence de nuance, à la nuance saturée.

3° l'*éclat*, ou luminosité, d'après lequel on peut classer les différents gris en séries intermédiaires entre le blanc et le noir (2).

La variance de la sensation colorée est donc égale à trois. Des trois variables qui la constituent, les deux premières sont d'ordre colorimétrique, la dernière est d'ordre photométrique.

Il s'ensuit qu'on peut distinguer trois sortes de variations dans la couleur : des variations d'espèce, des variations d'intensité et des variations de pureté. Les premières sont mesurées par comparaison avec les principales couleurs simples du spectre visible : violet, indigo, bleu, vert, jaune, orangé, rouge, les teintes réalisant le passage progressif et continu d'une nuance à la suivante. Le terme « nuance saturée » est souvent employé pour désigner la pureté d'une sensation colorée ; mais, à proprement parler, une couleur saturée ne peut correspondre qu'à une conception purement théorique, car tout objet coloré envoie à l'œil une certaine quantité de lumière

(1) Cf. Fabry, « Introduction à la Photométrie », Paris, 1927, chap. 8.

(2) Cf. Rood, « Traité scientifique des couleurs », Paris, Baillière, 1881.

blanche mélangée à sa couleur propre. Seules, les radiations simples du spectre dont le prisme a éliminé la lumière blanche parasite en la décomposant, peuvent être ainsi qualifiées ; mais il n'en est pas de même des radiations complexes, car le mélange de plusieurs radiations élémentaires donne toujours lieu à la production d'un peu de lumière blanche.

La luminosité ou brillance définit la somme des intensités du flux de lumière blanche et du flux de lumière colorée : plus l'intensité lumineuse totale est grande, plus le ton est clair ; un ton foncé correspond au contraire à une intensité faible. A l'inverse du mot « teinte », le vocable « ton » n'implique aucune idée de coloration, il exprime seulement une grandeur photométrique. Le ton peut être envisagé comme définissant la quantité de noir qui se trouve mélangée à la couleur pure ; c'est ainsi qu'on parle de « ton rabattu » pour indiquer le degré de foncé d'un tissu teint.

En somme, la sensation complexe produite par une lumière colorée quelconque est due aux trois facteurs suivants :

- a) la proportion de couleur pure ;
- b) la proportion de lumière blanche ;
- c) la proportion de noir ; ce dernier facteur est purement subjectif, il équivaut à une absence de sensation.

Ainsi, RUNGE (1) représentait l'ensemble des couleurs visibles par une sphère ayant pour pôles opposés, respectivement le blanc et le noir. La théorie chromatique exposée plus récemment par W. OSTWALD repose également sur la définition précédente ; une couleur quelconque serait définie par les trois variables sus-indiquées et serait représentée graphiquement par un point situé à l'intérieur d'un triangle ayant respectivement pour sommets, la couleur pure, le blanc et le noir (2).

Trichromie. — D'autre part, l'expérience a prouvé qu'à partir de trois radiations simples, convenablement choisies, on peut reconstituer toutes les couleurs imaginables ; en particulier, on peut reproduire toutes les couleurs du spectre en mélangeant deux à deux ces couleurs fondamentales. D'après Thomas YOUNG (3), toute sensation colorée serait décomposée analytiquement par la rétine en trois sensations fonamen-

(1) Cf. *Rendiconti dell'anno accademico*, 1926-1927, V (11), 34, Roma, 1928.

(2) Cf. *T.I.B.A.*, septembre 1923, septembre 1926, décembre 1928, *Revue Textile*, janvier 1921.

(3) « *A course of lectures on natural philosophy* », London, 1807, p. 440.

tales ; même la vue d'une surface blanche ferait éprouver à l'œil ces trois sensations primaires, la sensation du blanc étant provoquée par une perception égale des trois couleurs primaires. Le choix des trois couleurs primaires est en partie arbitraire ; l'une doit être à l'extrémité rouge du spectre, l'autre à l'extrémité violette, la troisième doit correspondre aux longueurs d'onde moyennes. MAXWELL, cherchant à reproduire, à l'aide de rayons simples pris dans le spectre solaire, la sensation du blanc avec trois couleurs, a été amené à prendre un rouge plus orangé et un violet plus rapproché du bleu, que celles proposées par YOUNG. Voici leur place dans le spectre solaire (1) :

Rouge.....	$\lambda = 630 \text{ m}\mu$
Vert.....	$\lambda = 528 \text{ m}\mu$
Bleu.....	$\lambda = 457 \text{ m}\mu$

Si l'on adopte, pour chacune des trois radiations, une unité d'intensité, on pourra représenter analytiquement une couleur quelconque, par l'équation symbolique :

$$y = rR + vV + bB ;$$

ce sont les rapports des paramètres r , v , b de cette équation trichromatique qui définissent quantitativement la couleur y .

Le blanc serait défini par des rapports $\frac{r}{v}$, $\frac{v}{b}$, $\frac{b}{r}$, égaux à l'unité.

Mathématiquement, le point représentatif d'une couleur donnée serait situé dans un système ternaire de coordonnées.

Pour exprimer, au moyen de cette notation trichrome, des couleurs saturées (radiations monochromatiques du spectre) ou sensiblement pures, on doit avoir recours à des coefficients négatifs.

COLORIMÈTRES TRICHROMATIQUES. — Ces appareils analysent trichromatiquement la couleur à mesurer, en fonction de trois composantes primaires se rapprochant plus ou moins des radiations fondamentales de MAXWELL.

Dans l'ancien tintomètre de LOVIBOND (2), destiné à mesurer la couleur des extraits tannants, les teintes primaires étaient

(1) Extrait de l'ouvrage de Blin Desbleds : « Exact colour matching and specifying », *Technological and industrial service*, Paris, 1929.

(2) « Measurement of light and Colour sensations », London.

fournies par trois séries de verres colorés (deux séries seulement dans le modèle primitif) ; la couleur transmise par l'extrait était comparée, à travers une lunette, à la teinte sortant de la pile de verres ; l'inégalité considérable des tons rendait évidemment très difficile la comparaison des nuances. PROCTER (1) a amélioré ce dispositif en remplaçant la pile de verres par une solution colorée standard dont il exprimait la nuance en unités Lovibond. L'approximation des mesures ne paraît pas supérieure à 5 0/0, malgré les derniers perfectionnements apportés à cet appareil.

Le chromomètre Wilson, le colorimètre Ridsdale (2) sont analogues au Lovibond ; ils emploient des unités tout à fait arbitraires qu'il est difficile de ramener aux unités fondamentales de la trichromie théorique. De même, le colorimètre Jones (3), où l'on voit apparaître pour la première fois des filtres en gélatine colorée, a l'inconvénient de faire appel à une échelle d'unités trop empirique.

Dans une autre catégorie d'appareils, la teinte du rayonnement de comparaison est obtenue en mélangeant en proportions variables, trois radiations simples du spectre ; on fait varier à volonté, par des diaphragmes appropriés, la composition du rayonnement synthétique jusqu'à ce qu'on obtienne une identité parfaite avec la teinte à mesurer. Tel est le principe du chromoscope d'ARON, des colorimètres d'ABNEY et ALLEN (4). On obtient avec ces appareils la valeur directe d'une teinte donnée, en fonction des trois unités trichromes ; malheureusement, si le principe théorique de ces colorimètres est excellent, le dispositif permettant de mélanger les lumières monochromatiques, ne paraît pas avoir été jusqu'ici mis au point d'une façon satisfaisante. C'est pourquoi on est revenu récemment à la méthode des écrans colorés, d'un emploi plus commode et donnant des résultats plus précis. Dans le colorimètre trichromatique de GUILD (5), qui jouit actuellement d'une grande vogue, les couleurs primaires sont fournies par trois ouvertures de dimensions variables, dont chacune est formée par un verre coloré ; le réglage des proportions rela-

(1) *Chem. Industry*, 1910, 29, 663.

(2) Cf. « A handbook of colour », by G.-H. Hurst, London, 1900.

(3) Cf. « On a new method of colorimetry », by J. Guild, London, 1926.

(4) Cf. « A critical survey of modern developments in the theory and technique of colorimetry and allied sciences », by G. Guild, *Proc. Opt. Conv.*, 1926.

(5) « A trichromatic colorimeter suitable for standardisation work », by J. Guild, *Trans. Opt. Soc.*, 1926, t. 27, p. 106.

tives des trois éléments est donc particulièrement aisé ; toutes les couleurs, y compris les pourpres et les nuances à degré de saturation élevé, peuvent être mesurées avec toute la précision désirable. La mesure résultante s'exprime simplement par la proportion des trois teintes primaires : rouge, vert et bleu. La courbe spectrophotométrique de chaque écran donnant la distribution d'énergie de la lumière qu'il transmet, il est aisé de ramener ces résultats à une base commune, indépendante des types colorés de l'appareil.

COLORIMÈTRES MONOCHROMATIQUES. — En dehors de la trichromie, il est possible de réaliser toutes les sensations colorées en mélangeant une couleur pure avec des proportions variables de lumière blanche (1). Cette méthode n'utilise que deux variables colorimétriques : la longueur d'onde de la radiation monochromatique et la quantité de lumière blanche qu'on lui additionne. La couleur simple qui, par mélange avec du blanc, permet de reconstituer une couleur complexe déterminée, est la « *dominante* » de cette couleur.

La pureté ou degré de saturation d'une couleur composée de cette façon peut être directement évaluée en mesurant le facteur :

$$\frac{I_{\lambda}}{I_{\beta} + I_{\lambda}}$$

I_{λ} exprimant l'intensité de la radiation monochromatique de longueur d'onde λ , et I_{β} l'intensité de la lumière blanche mélangée à la couleur simple.

Les couleurs pourpres obtenues en supprimant une radiation moyenne du spectre solaire doivent être affectées, dans cette notation, d'un facteur de pureté négatif.

Parmi les appareils basés sur le principe de l'analyse monochromatique, il convient de citer le colorimètre de NUTTING, qui se présente sous la forme d'un spectroscopie à deux bras, dans l'un desquels on isole une radiation du spectre pour la mélanger avec des quantités croissantes de lumière blanche. Dans le colorimètre universel de KODAK, la couleur simple est fournie par les films de gélatine colorée WRATTEN-KODAK, qu'on peut superposer à volonté pour obtenir une bande de transmission très étroite ; en outre, la lumière émise par la source éclai-

(1) Cf. Blin Desbleds, *Loc. cit.*, et J. Guild : « A criticism of the monochromatic-plus-white method of colorimetry », *Trans. Opt. Soc.*, 1926, 27, 130.

rante, filtrée convenablement, est sensiblement identique à celle du soleil au zénith.

Signalons enfin que, dans certains dispositifs, on utilise les phénomènes de polarisation chromatique produits par interposition d'une lame cristalline entre deux nicols ; dans ce cas, c'est l'épaisseur de la lame qui règle la nuance de la couleur obtenue, ainsi que l'orientation mutuelle des divers éléments optiques.

Pratiquement, la mensuration de la luminosité présente certaines difficultés, car il y a des pertes notables de lumière provenant du système optique employé (surtout dans les colorimètres à polarisation).

Quel que soit le degré de perfection atteint au moyen de ces divers appareils, l'analyse mono ou trichromatique dépend toujours de l'œil humain en dernier ressort. Or, comme chacun sait, l'œil est un élément d'appréciation très inconstant ; l'estimation de légères différences de teintes peut être rendue impossible par la fatigue visuelle (illusions d'optique). Chez beaucoup d'individus, l'œil est absolument impropre à séparer les éléments constituants d'une couleur complexe.

C'est pourquoi on a songé à remplacer l'œil humain par un instrument plus sensible et donnant des résultats constants : tel est le cas pour les cellules photo-électriques.

Cellules photo-électriques (1). — Ce sont des instruments capables de transformer des impressions lumineuses en courant électrique.

On sait que la lumière est susceptible de modifier les propriétés électriques de diverses substances ; son action se traduit soit par une variation de la résistivité (cellule photoconductrice au sélénium, cellule thalofide, cellule Fournier), soit par une émission d'électrons de la surface réceptrice (effet photoélectrique de Hertz). Seul, ce deuxième phénomène constitue la photoélectricité proprement dite. La vitesse et le nombre des électrons émis croissent avec la fréquence du rayonnement incident ; l'émission normale présente en général son maximum dans la zone des rayons de Schumann (ultra-violet lointain), et décroît dans la zone des rayons Röntgen. La relation d'EINSTEIN permet de prévoir une fréquence-limite, au delà de laquelle l'émission électronique ne peut plus avoir lieu.

Outre cet effet photoélectrique normal, certains solides

(1) Cf. Jouaust, *Bull. Soc. Fr. des Electriciens*, 1928, t. 8, Koller, *General Electric Review*, juillet 1928.

comme les métaux alcalins et alcalino-terreux présentent un effet « sélectif » se superposant au premier : il consiste en un accroissement notable de l'émission dans une partie du spectre, avec maximum pour une longueur d'onde déterminée, variable avec le métal considéré et l'état de sa surface. Tandis que les métaux alcalino-terreux ont leur maximum de sélectivité dans l'ultra-violet, les alcalins le présentent dans le spectre visible, à une longueur d'onde d'autant plus grande que le poids atomique du métal est plus grand (1) :

4050 Å pour le lithium,	4190 Å pour le sodium,
4400 Å pour le potassium,	4730 Å pour le rubidium,
5390 Å pour le coesium.	

La courbe de sensibilité du coesium se rapproche très sensiblement de celle de l'œil normal (maximum à 5550 Å), mais à égalité d'énergie incidente, le courant photo-électrique correspondant au maximum de sélectivité est beaucoup plus intense pour le potassium que pour les autres alcalins (2). C'est pourquoi les cellules au potassium sont presque exclusivement utilisées pour la lumière visible.

Cellules au potassium. — Ce sont de petites ampoules de verre ou de quartz, contenant deux électrodes : la cathode, constituée par un dépôt très mince de potassium sur la paroi intérieure de l'ampoule, et l'anode, formée d'un treillis, d'une spirale ou d'un fil rectiligne d'un métal quelconque.

Chaque électrode est reliée par un fil traversant l'ampoule à une borne permettant de la connecter au circuit extérieur. Si l'on réunit les deux électrodes, l'ampoule étant vide, dès qu'on éclaire la surface cathodique, il y a production d'un courant électronique instantané qui cesse dès qu'on intercepte le faisceau lumineux. La cellule éclairée se comporte donc comme une pile dont la force électromotrice dépend seulement de l'énergie du rayonnement incident, et dont la résistance interne est très grande. Si, au moyen d'une pile ou d'une batterie d'accumulateurs, on crée entre les électrodes un champ électrique accélérateur, le déplacement des électrons de potassium de la cathode à l'anode sous l'action d'un flux lumineux donné, modifie le potentiel de chaque électrode et fait ainsi naître dans le circuit extérieur un courant photo-

(1) Cf. Elster et Geitel, *Physik. Zeits.*, 1911, 12, 609 ; 1913, 14, 741 ; *Zeits. f. Elektrochem.*, 1913, 19, 390 ; Pohl et Pringsheim, *Berichte*, 1913, 15, 573 ; Halbau et Geitel, *Zeits. f. Phys. Chem.*, 1920, 96, 214.

(2) Cf. Hessaby, *Thèse*, Paris, 1927.

électrique dont la caractéristique essentielle est d'être proportionnel au flux lumineux incident (1). Dans une cellule à vide, soumise à un éclairage donné, l'intensité du courant photo-électrique croît avec le potentiel accélérateur jusqu'à une limite, au delà de laquelle elle reste constante ; cette intensité-limite correspond au courant de saturation, c'est-à-dire à la captation totale par l'anode des électrons émis par le pôle négatif. Seul, un électromètre sensible permet de mesurer avec précision la valeur de ce courant photo-électrique qui ne dépasse guère quelques microampères par lumen (2).

Mais on augmente considérablement la sensibilité des cellules en les remplissant de gaz inerte (argon, néon, hélium, etc...) sous très faible pression ; les phénomènes d'ionisation par chocs amplifient ainsi notablement l'intensité du courant photo-électrique. La nature et l'épaisseur de la couche de gaz influent sur la sélectivité : d'après des résultats récents (3), l'accroissement maximum de sensibilité serait obtenu lorsque la couche de gaz n'a que quelques atomes d'épaisseur, ce qui correspond dans la pratique à une pression de l'ordre du dixième de millimètre. Dans une cellule à gaz, le courant photo-électrique croît constamment avec le potentiel, suivant une courbe asymptotique : à partir d'un certain potentiel, la cellule devient le siège d'une décharge lumineuse (4) produite par le passage d'un courant relativement intense (de l'ordre du milliampère), mais ne dépendant plus du flux lumineux. Tandis que les cellules à vide n'ont aucune inertie (la vitesse des électrons émis étant de l'ordre de 10^7 u. C. G. S.), l'ionisation par chocs entraîne une certaine inertie, qu'on peut pratiquement négliger devant celle des appareils de mesure, surtout si l'on a soin de ne jamais atteindre le potentiel critique d'illumination. Un flux lumineux intense produit aussi la décharge disruptive, sans qu'il y ait une discontinuité marquée dans les variations du courant photoélectrique ; aussi n'est-ce que pour de faibles éclairagements qu'on obtient une proportionnalité rigoureuse du courant à l'intensité lumineuse.

Mathématiquement, on peut exprimer la valeur de l'intensité du courant photo-électrique par la formule :

(1) Cf. Ives, *Astroph. Journ.*, 1914, 39, 428.

(2) Cf. *L'Onde électrique*, 1930, 9, 366-388.

(3) Cf. Campbell, *Philosophical Magazine*, 1927, 945, 1041 ; Klumb, *Zeits. f. Phys.*, 1928, 47, 652.

(4) Cf. Taylor, *Philosophical Magazine*, février 1927, 368.

(5) M. Barrée, *Bull. Un. Phys.*, janvier 1929, t. 219, 119.

$$i = \frac{SI}{1 + IGZ} \quad (1)$$

où I est la valeur instantanée du flux lumineux.

S la sensibilité de la cellule définie par $S = \frac{di}{dl}$ = pente au point considéré de la caractéristique courant-flux lumineux,

G conductance par lumen de la cellule, définie par $G =$

$I \frac{di}{de_a}$ = pente, au point considéré, de la caractéristique courant-tension anodique, divisée par le flux lumineux,

Z, impédance du circuit extérieur.

D'après cette formule, on voit que la proportionnalité du courant anodique au flux lumineux n'est assurée qu'autant que l'impédance extérieure est négligeable vis-à-vis de l'impédance interne de la cellule. C'est pourquoi on ne peut jamais atteindre le rendement maximum dans les mesures pratiques.

Signalons que dans de nombreuses applications industrielles, on doit recourir à l'amplification du courant photo-électrique par lampes triodes ; dans ce cas, l'on ne peut conserver que par certains artifices la proportionnalité des déplacements de l'aiguille du milliampèremètre à l'énergie lumineuse reçue par la cellule.

Sans l'intervention de relais amplificateurs, on améliore considérablement la sensibilité des cellules à gaz en faisant adsorber par le potassium une couche infinitésimale d'hydrogène. L'effet de ce traitement est un déplacement du « seuil » photo-électrique vers les grandes longueurs d'onde (2), et en outre un accroissement moyen de sensibilité de l'ordre du quintuple.

En contaminant systématiquement le potassium pur par des traces de diélectriques appropriés (vapeurs de soufre, d'eau, de benzène et de colorants organiques), on a tout récemment mis au point des cellules à grande sensibilité dans le rouge et l'infra-rouge (3).

APPLICATIONS DE LA CELLULE PHOTO-ÉLECTRIQUE A LA COLORIMÉTRIE. — Alors que les colorimètres et photomètres divers,

(1) G. Metcalf, *Proceeding Institute Radio Engineers*, novembre 1929, t. 17, 2064-2072.

(2) Cf. Fleischer, *Physik. Zeitschr.*, 1929, 30, 939 ; Campbell, *Physik. Zeitschr.*, 1929, 30, 537.

(3) Cf. Ives et Olpin, *Phys. Review*, 1929, 34, 117, 544, « Cellules photo-électriques », Rhône-Poulenc éd., Paris, 1930.

où l'œil joue le rôle d'organe comparateur, donnent des résultats grossièrement approchés, la cellule au potassium permet d'éliminer la forte erreur absolue inhérente à l'équation personnelle de l'observateur, et fournit en outre des données impersonnelles et invariables. Aussi tend-on de plus en plus à la substituer à l'œil comme élément appréciateur : c'est ainsi qu'on l'a adaptée aux spectrophotomètres visuels (1), et en général à tous les appareils où l'œil devait comparer les luminosités de deux plages contiguës. On obtient les résultats les plus rigoureux en utilisant la cellule au potassium comme instrument de zéro ; l'erreur relative de la mesure est ainsi pratiquement annulée, et on est assuré d'avoir dans ces conditions une égalité absolue du flux à mesurer et du flux de comparaison.

Etant donné une couleur quelconque, la cellule photo-électrique pourra mesurer la luminosité des différentes radiations qui la composent ; par suite, il sera aisé de représenter analytiquement une couleur par une courbe ayant pour abscisses les nuances cotées en longueurs d'onde, et pour ordonnées les intensités lumineuses ou tons (2). Chacun des points situés sur cette courbe exprimera le flux lumineux transmis par l'objet coloré, pour une longueur d'onde déterminée. Cette définition, simple et élégante, de la couleur satisfait entièrement aux lois fondamentales de la coloristique ; la méthode d'analyse qu'elle implique est analogue, mais infiniment supérieure aux principes de l'analyse monochromatique que nous avons brièvement résumés plus haut : elle donne, en effet, non seulement l'intensité de la nuance dominante, mais encore celle de la complémentaire, et d'autant de radiations composantes que l'on veut, et au lieu de la luminosité totale, l'ensemble des luminosités respectives des radiations composantes.

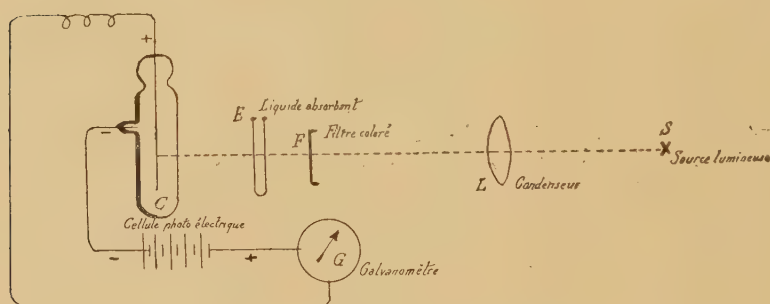
Un colorimètre s'inspirant de ces notions théoriques et permettant d'analyser d'une manière précise, rapide et sûre, une lumière colorée quelconque, est le photolorimètre à cellule de Toussaint réalisé en 1927 dans les établissements Cartier-Bresson. C'est lui que nous avons utilisé dans nos recherches sur la constitution des solutions de matières colorantes substantives.

(1) Cf. H. Tardy, *Revue d'Optique*, 1928, 7, 190.

(2) Cf. « La Nature », 15 juin 1927, *T. I. B. A.*, août 1927, p. 955, *Rev. Gén. Mat. Col.*, 1927, p. 287.

Photocolorimètre T. C. B. — Cet appareil a été surabondamment décrit dans la littérature scientifique de ces deux dernières années (1) ; aussi nous contenterons-nous de rappeler très brièvement son principe.

Il consiste à envoyer un faisceau lumineux fourni par une source constante S et centré par un condensateur convenable L, successivement à travers des écrans colorés monochromatiques F. En sortant de l'écran, le faisceau de rayons monochromatiques tombe normalement sur une cuve plate E contenant le liquide dont on veut mesurer la couleur ; les rayons non absorbés sont ensuite reçus sur la cellule photo-électrique C, insérée dans un circuit comprenant essentiellement une pile et un galvanomètre à miroir G dont les déviations sont proportionnelles à l'intensité lumineuse qui frappe la cellule. Le schéma ci-dessous indique le montage de l'appareil :



- Schéma de l'appareil -

On examine successivement le liquide à mesurer et le liquide de comparaison, en l'espèce, de l'eau distillée, placés dans deux cuves E d'épaisseur identique.

Ces deux examens successifs sont répétés avec chacun des filtres colorés F, et on note les elongations du spot corres-

(1) Cf. *Rev. Mat. Plastiques*, juin, juillet, août 1928, *Le Moniteur de la Papeterie française*, 15 mars 1928, *T. I. B. A.*, 1927, p. 955 ; 1928, p. 517 et 637 ; 1930, p. 899, *Bull. Encouragement pour l'Ind. Nat.*, août 1928 et juillet-août-septembre 1929.

Journ. of. Soc. of. Dyers and Col., 1928, t. 44, p. 327 à 335, 1930, t. 46, p. 12.

Cf. *R. U. S. S. A.*, septembre 1930 ; *La Technique Moderne*, 1930, t. 22, n° 6, p. 215 ; *Chimie et Industrie*, avril 1929 ; *Neuvième Congrès de Chimie Industrielle*, octobre 1929 (L. Meunier et M. Lesbre) ; *Textil Rec.*, 1930, 47, n° 564, p. 65-67.

pendant aux déplacements angulaires du miroir. On peut alors construire une courbe représentative de la couleur de la solution examinée, ayant pour abscisses les colorations, et pour ordonnées les rapports des déviations A et B obtenues dans les deux examens successifs, de l'étalon et de l'échantillon. Par exemple, une solution ayant donné les lectures suivantes au galvanomètre :

Longueurs d'onde approximatives	Ecrans	Lecture sur la règle graduée pour :		Valeur de $\frac{B}{A} \times 100$
		B.	A.	
4 100 Å.....	Violet	26	285	9
4.600 Å.....	Bleu	28	353	7
5.300 Å.....	Vert	36	202	17
5.750 Å.....	Jaune	51	104	49
6.100 Å.....	Orangé	166	262	63
6.500 Å.....	Rouge	275	424	64

sera représentée par la courbe de la page suivante (figure 1).

L'appareil permet également de mesurer la couleur d'échantillons solides ; la cellule est placée à cet effet dans un coffret qu'on rabat autour de son arête horizontale inférieure, afin de mesurer le flux diffusé par l'échantillon ou par l'étalon blanc, placés sur un pupitre incliné à 22° sur l'axe optique du système et diaphragmés par un auvent de dimensions convenables.

La figure II représente le photolorimètre disposé pour la mesure d'un échantillon liquide : la cellule est sortie de son cadre et couchée sur le trajet des rayons lumineux, la solution est contenue dans la cuvette de droite, qui masque la réglette porteuse des écrans colorés. Dans la figure III, on voit l'appareil prêt à servir pour un échantillon solide : la cellule est visible dans son coffret prêt à être rabattu au-dessus du pupitre porte-échantillon ; on remarquera sur cette photo, connectée à une borne du galvanomètre, la résistance qui le protège contre les courts-circuits de la cellule.

Nous avons choisi nos écrans colorés parmi la collection

des 100 filtres Wratten-Kodak ; en superposant ou combinant plusieurs d'entre eux, on peut sélectionner tout le long du spectre une bande de transmission de longueur d'onde moyenne bien déterminée, et aussi étroite qu'on le désire. Nous

CHIFFRE P.C.M.C.
de St-Ger-du-Rhône
USINE DE LA MOUCHE
R.C. Lyon B 4054

Date Décembre 1928

Observateur : M. _____

ANALYSE DE COULEURS
(Photo-Colorimètre T. G. B.)

NATURE des ÉCHANTILLONS

Étalon : Eau distillée

Échantillon : Solution colorante

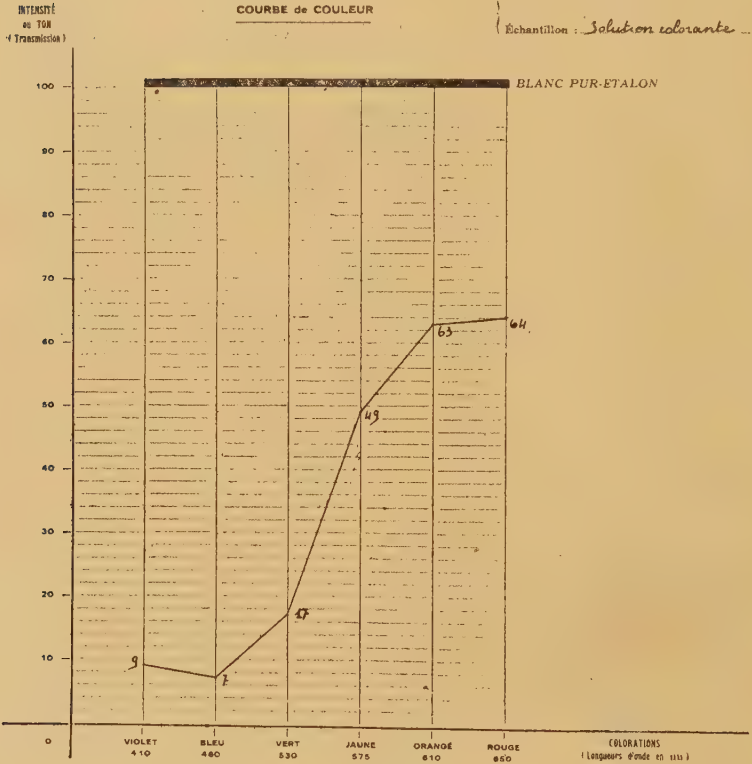


FIG. I

avons utilisé sept filtres, allant du violet au rouge, et dont nous donnons les spectres d'absorption (source arc au fer), dans la figure IV. Dans la plupart de nos mesures, les six écrans rouge, orangé, jaune, vert, bleu, violet, suffisaient à définir sans ambiguïté la courbe de couleur ; ce n'est que pour situer de façon plus précise la dominante de certains jaunes orangés que nous faisons une mesure supplémentaire avec le filtre

n° 23. Les longueurs d'onde moyenne de nos six filtres, correspondant au maximum de transmission, sont respectivement :

pour le violet	4.100 Å
« « bleu	4.600 Å
« « vert	5.300 Å
« « jaune	5.750 Å
« « orangé	6.100 Å
« « rouge	6.500 Å

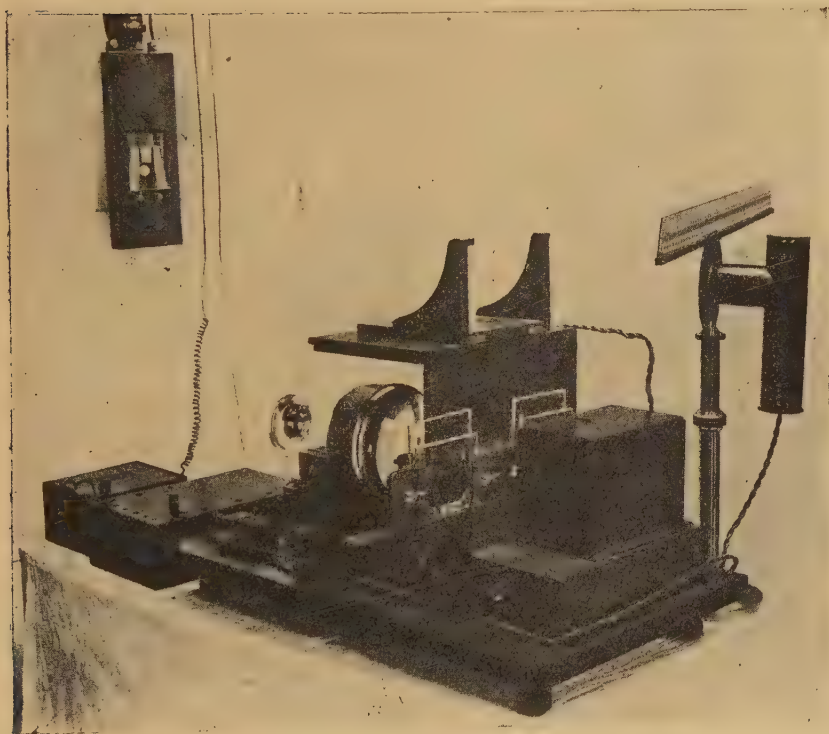


FIG. II

Nous effectuons la mise sous tension de la cellule, au moyen d'une petite batterie de piles de T. S. F. à self régénération. La polarisation de ces piles est très faible, et nous n'avons eu à les renouveler qu'au bout d'un an. Cette décroissance très lente du voltage n'a aucune importance pour nos mesures successives, faites très rapidement. Afin d'éliminer la très légère cause d'erreur en résultant, nous encadrons toujours la lecture faite sur l'étalon par deux lectures faites sur l'échantillon, et nous prenons la moyenne des deux chiffres

obtenus. Le grand nombre d'éléments de la batterie permet de faire varier à volonté le voltage appliqué aux bornes de la cellule, et malgré la variation de sensibilité du système cellule-galvanomètre dans les diverses radiations, il nous est possible d'obtenir des sensibilités égales pour toutes les longueurs d'onde, en déterminant les tensions appropriées.

Le galvanomètre apériodique couplé avec la cellule donne toute sa déviation pour un courant de $0,9 \times 10^{-6}$ ampère ; il est protégé par une résistance de 80.000 ohms.

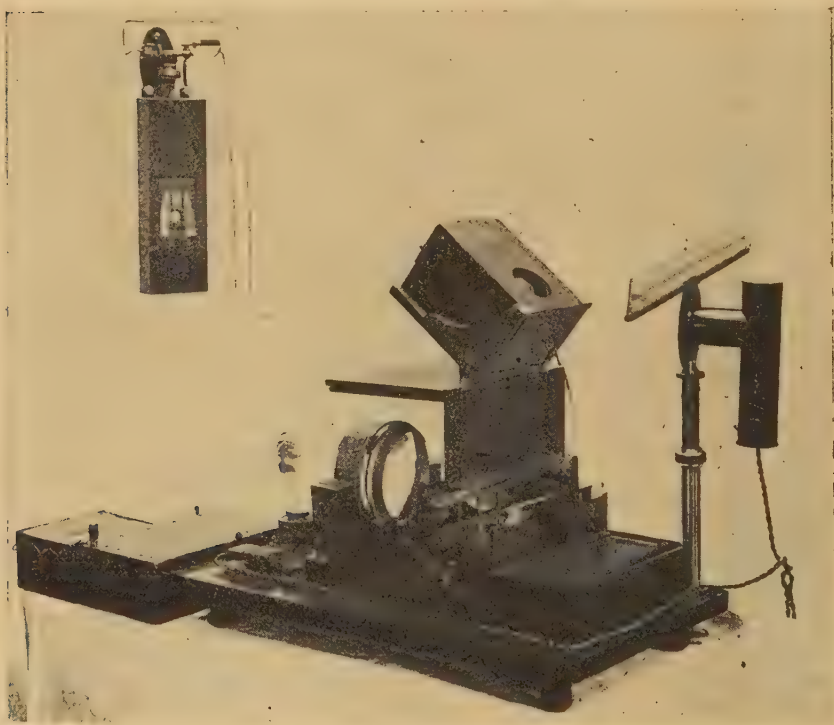


FIG. III

Quant à la cellule photo-électrique, son potentiel critique d'illumination est, dans l'obscurité, 130 volts. Un excès de lumière reçue par la cellule peut aussi provoquer la décharge disruptive, même à un voltage très inférieur au voltage critique ; la tension d'illumination de notre cellule éclairée varie beaucoup suivant les radiations, c'est dans le bleu qu'elle est minima. Nous avons reconnu que les conditions optima de travail étaient réalisées dans chaque radiation, avec un voltage légèrement inférieur au voltage d'illumination : pour les



FIG. IV

échantillons clairs, nous diminuons de 10 à 15 0/0 le voltage critique, et pour les échantillons foncés, de 5 0/0. L'éclairage de l'échantillon est réglé une fois pour toutes ; il est optimum quand l'image de la partie incandescente de la source se forme à quelques millimètres en arrière de l'échantillon. En lumière blanche, nous avons obtenu, pour un flux de 0,1 lumen, avec une tension de 75 volts appliquée aux bornes de la cellule, une déviation du spot couvrant toute l'échelle du galvanomètre, ce qui correspond, comme nous l'avons vu, à un courant photo-électrique légèrement inférieur à 1 microampère. Nous avons travaillé dans une atmosphère toujours parfaitement sèche, afin d'éviter la production des courants dits d'obscurité, qui circulent entre les pôles, sur la paroi extérieure de l'ampoule humide.

Comme nous utilisons des filtres à faible transmission, nous devons nous adresser à une source lumineuse très puissante : la lampe pointolite fonctionnant sous 220 v. alternatif, 2,5 ampères, qui donne des résultats excellents au point de vue constance du pouvoir éclairant, ne nous a pas donné satisfaction à cet égard. C'est pourquoi nous avons adopté une lampe Philips type « Projection », 110 volts, de 250 watts ; comme la tension du secteur électrique n'était pas très régulière, à certaines heures surtout, nous avons adjoint à notre source un régulateur automatique de tension permettant d'obtenir aux bornes du secteur alternatif une tension rigoureusement constante (à moins de 0,5 0/0 près) ; le spot galvanométrique était complètement stabilisé par ce dispositif, même au voisinage du voltage d'illumination. Le régulateur de P. Toulon, que nous avons choisi, assure une régularité absolue, même avec de très fortes puissances ; il se compose essentiellement (1) d'un autotransformateur à rapport de transformation approprié, de résistances convenablement calculées, et de lampes à gaz raréfié, qui absorbent intégralement les suppléments de puissance occasionnés par les surtensions momentanées du réseau, en sorte qu'aucune augmentation de la tension aux bornes du circuit d'utilisation n'est possible. Le seul inconvénient de ce dispositif est une diminution notable d'éclat de la source lumineuse, ainsi qu'un dégagement de chaleur considérable.

La lumière émise par la lampe à incandescence n'est pas strictement blanche ; la lampe pointolite, grâce à la tempé-

(1) *Brevet d'Invention*, n° 260.755 du 11-8-1928.

rature élevée de l'arc qui jaillit entre ses boules de tungstène, nous donne une lumière beaucoup plus blanche. Mais la méthode de comparaison de l'échantillon à un étalon déterminé supprime pratiquement cet inconvénient. Nous nous sommes servi, dans nos mesures sur les échantillons solides, d'une plaquette de plâtre à modeler comme étalon blanc ; pour les couleurs très foncées, nous augmentions la précision des mesures en adoptant un étalon gris neutre. Pour les liquides, nous avons arrêté notre choix sur l'eau distillée ; avec l'eau non distillée, la chaleur de la source fait dégager sous forme de petites bulles, les gaz dissous, et la mesure est faussée. Comme on peut s'en rendre compte d'après le tableau ci-dessous, l'eau n'exerce pratiquement aucune absorption sélective pour les radiations étudiées, sous la faible épaisseur utilisée :

TABLEAU I

Ecrans	Déviation du spot, en mm., pour :		Rapport des déviations
	Cuve de verre vide	Cuve pleine d'eau distillée	
Violet	224	238	1,06
Bleu.....	325	351	1,08
Vert.....	270	287	1,06
Jaune.....	248	266	1,07
Orangé.....	264	281	1,06
Rouge.....	201	220	1,09

L'on voit que la présence de l'eau à l'intérieur de la cuve augmente la transmission moyenne de 7 0/0 ; elle supprime en effet les réflexions vitreuses, et produit un rapprochement optique à la manière d'une lame à faces parallèles.

Nous avons pu remarquer, au cours de notre travail, que la courbe de sensibilité de notre cellule, qui présentait tout d'abord un maximum principal dans le bleu et un maximum secondaire dans le jaune orangé, se modifiait très progressivement avec le temps, le maximum secondaire s'estompant et finissant par disparaître tout à fait. Nous avons attribué ce fait

à un changement de constitution de l'électrode négative, la couche mince d'hydrogène finissant par être totalement absorbée par le potassium, de telle sorte que le seuil photo-électrique se trouve ramené à sa position normale définie par la courbe représentative de l'effet sélectif. En outre, il convient de tenir compte de la fatigue photo-électrique, dont la cause essentielle réside dans les phénomènes d'ionisation par chocs.

CHAPITRE II

LA LOI DE BEER ET LES COLORANTS SUBSTANTIFS

Nous nous sommes proposé, dans le présent chapitre, d'étudier les variations d'absorption lumineuse en rapport avec la concentration des solutions de colorants substantifs, en vue d'établir un mode de dosage de ces colorants.

On sait que, pour une même radiation lumineuse, de longueur d'onde λ , traversant une solution colorée d'épaisseur constante, les intensités i_1 et i_2 de la radiation à l'entrée et à la sortie, sont liées par la relation :

$$\frac{i_1}{i_2} = \beta^c$$

dans laquelle β est une constante (coefficient d'absorption) et c la concentration de la solution absorbante.

Tel est l'énoncé de la loi de BEER, qui exprime en somme, que l'absorption croît en progression géométrique lorsque la concentration croît en progression arithmétique, ou encore, que l'absorption croît exponentiellement avec le nombre de molécules absorbantes rencontrées. Cet énoncé suppose implicitement que l'absorption propre du solvant est négligeable vis-à-vis de celle due au corps dissous, et que la dilution ne modifie pas chimiquement le corps dissous (1).

Nous avons cherché à vérifier cette loi vis-à-vis des différentes radiations du spectre, en utilisant pour la mesure des intensités lumineuses le photocolorimètre de TOUSSAINT décrit précédemment.

(1) Cf. *Poggendorff Annalen*, 1852, t. 86, p. 78.

Soit y le rapport des déviations lues sur la règle galvanométrique. On a vu que l'on a :

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{100}{y}$$

de telle sorte que la loi de BEER devra vérifier la relation :

$$\frac{100}{y} = \beta^c.$$

Si nous adoptons la forme logarithmique proposée par WEBER, en posant :

$$\beta = 10^k$$

il vient :

$$\log \frac{i_1}{i_2} = \log \frac{100}{y} = kc$$

ou encore, la valeur de k donnée par la relation

$$k = \frac{\log \frac{100}{y}}{c}$$

est constante avec la concentration, et ne dépend que de la longueur d'onde.

D'autres formules, déduites des théories électromagnétiques, permettent de prévoir la loi de variation avec la concentration, de l'indice d'extinction, concomitamment avec l'indice de réfraction. Telles sont les formules de :

Drude : $\frac{ny}{C} = \text{constante}$

Lorentz : $\frac{ny}{(n^2 + 2)^2 C} = \text{constante}$

où n est l'indice de réfraction, C la concentration, et y la densité optique ou logarithme du rapport des intensités lumineuses.

La formule simple de Beer :

$$\frac{y}{c} = \text{constante}$$

fournit des résultats intermédiaires entre ceux des deux formules précédentes qui ne diffèrent, du reste, pas sensiblement (1) entre eux.

Enfin, plus récemment, DE MALLEMANN (2), reprenant le

(1) Cf. G. Bruhat et J. Terrien, « Absorption dans l'U.V. des solutions d'acide tartrique de diverses concentrations », *Journal de Physique et Radium*, 1930, t. 1, n° 10, p. 351.

(2) *C. R.*, 1928, t. 187, p. 720.

raisonnement de LORENTZ, proposait la formule suivante, cadrant plus rigoureusement avec les théories modernes :

$$\frac{2n^4 + 1}{n^3} = \frac{y}{C} = \text{constante.}$$

Il se trouve que les résultats de cet auteur sont très rapprochés de ceux obtenus par la loi de BEER.

C'est donc cette dernière, infiniment plus simple, qui convient le mieux pour représenter les variations d'absorption d'un corps dans sa solution.

Nous avons effectué toute une série de mesures dans une gamme de concentrations très variées, pour les différentes radiations du spectre données par les écrans de l'appareil. Nous avons utilisé divers colorants, parmi lesquels le rouge Congo pur, la benzo-azurine G purifiée et le bleu diamine 2 B commercial, non coupé. Les solutions étaient préparées avec de l'eau fraîchement distillée, conservée dans du pyrex ; la dissolution était faite à froid, en agitant le moins possible ; les liqueurs diluées étaient préparées au moyen de prélèvements opérés sur la solution-mère ; les mesures étaient faites peu après, afin d'éviter les phénomènes de mûrissement que nous avons étudiés d'autre part (1).

Les résultats ont été consignés dans des tableaux et résumés par des courbes représentant les densités optiques (coefficients d'extinction) en fonction des concentrations. Si la loi de BEER était rigoureusement satisfaite, on devrait obtenir des faisceaux de droites dont les coefficients angulaires k caractériseraient la longueur d'onde de la radiation étudiée. On constate que toutes les courbes de concentration d'un colorant donné s'intercalent entre les courbes limites de la radiation dominante (coefficient k_1) et de la radiation complémentaire (coefficient k_2). La quantité $(k_2 - k_1)$ caractérise la « pureté optique » du colorant envisagé : si cette différence est grande, le colorant se rapproche du monochromatisme ; mais, si elle est faible, la couleur est rabattue et tend vers le gris.

PRÉCISION DES RÉSULTATS. — Les erreurs qui peuvent affecter les mesures sont multiples ; nous ne parlerons que de celles qu'on peut évaluer.

1° L'intensité lumineuse de la source peut subir de légères variations au cours d'une même mesure, durant le passage de

(1) Cf. Chapitre 3, p. 74.

l'étalon à l'échantillon. Cette quantité croît avec la tension du secteur : c'est ainsi qu'une variation de 2 volts aux bornes du circuit d'utilisation peut modifier de plus de 5 0/0 l'éclat de la lampe à incandescence. Grâce à notre régulateur au néon, nous n'avons jamais observé de variation de voltage supérieure à 0 v. 5 au cours de toute une série de mesures. Nous pouvons donc admettre qu'au cours d'une même détermination, l'éclat lumineux de la source reste constant à moins de 1 0/0 près.

2° L'erreur pouvant résulter de la légère polarisation des piles pendant une détermination est pratiquement éliminée du fait que nous encadrons la lecture sur l'étalon par deux lectures sur l'échantillon.

3° L'échantillonnage des cuves est toujours fait de la même manière, l'identité d'épaisseur étant contrôlée par l'identité de transmission pour une radiation donnée.

4° L'erreur absolue commise sur la lecture ne dépasse pas 2 mm., compte tenu du déplacement du spot et de sa remise au zéro ; comme nos moindres élongations couvraient la moitié de l'échelle, l'erreur relative maxima était en tous les cas inférieure à 1 0/0.

5° Nous pouvons enfin négliger l'erreur qui affecte le terme c , nos dilutions étant opérées dans des ballons jaugés soigneusement vérifiés.

En résumé, l'approximation de nos résultats est de l'ordre de 1 0/0.

BENZOAZURINE G. — La gamme de concentrations s'étend de 10 à 6.000 parties de colorant sec pour 10⁶ parties d'eau. Les résultats sont mentionnés dans le tableau II.

De l'examen de ce tableau, il résulte que :

1° La meilleure concordance avec la loi de BEER, dans toute la zone des concentrations inférieures à 1 gr. 5 0/00, se trouve réalisée dans le vert ($\lambda = 530 \text{ m}\mu$), pour lequel la valeur de k peut être considérée comme égale à 2,1. La simple détermination de y avec l'écran vert pour une solution donnée de benzoazurine permettra donc de trouver sa concentration

$$c = \frac{\log \frac{100}{y}}{2,1}$$

mais ce résultat sera entaché d'une erreur relative supérieure à 5 0/0.

Benzozaurine G

CONCENTRATIONS en gr. par litre	VIOLET $\lambda = 410 m\mu$		BLEU $\lambda = 460 m\mu$		VERT $\lambda = 530 m\mu$		JAUNE $\lambda = 575 m\mu$		ORANGE $\lambda = 610 m\mu$		ROUGE $\lambda = 650 m\mu$	
	Coefficient d'extinct.	Kvi.	Coefficient d'extinct.	Kb.	Coefficient d'extinct.	Kvc.	Coefficient d'extinct.	Kj.	Coefficient d'extinct.	Ko.	Coefficient d'extinct.	Kr.
0,01	0,00217	0,21	0,00173	0,17	0,019	1,9	0,02325	2,3	0,013	1,3	0,0090	0,9
0,05	0,02325	0,46	0,02325	0,46	0,107	2,1	0,1106	2,2	0,060	1,2	0,0420	0,8
0,10	0,0394	0,39	0,0470	0,47	0,225	2,2	0,267	2,6	0,155	1,5	0,100	1,0
0,25	0,1139	0,45	0,1238	0,49	0,510	2,0	0,525	2,1	0,310	1,2	0,225	0,9
0,4	0,1903	0,47	0,2148	0,53	0,869	2,1	0,354	2,3	0,556	1,4	0,414	1,0
0,5	0,2467	0,49	0,2742	0,54	1,045	2,1	1,097	2,2	0,644	1,3	0,478	0,9
0,6	0,3424	0,57	0,3464	0,57	1,267	2,1	1,398	2,3	0,823	1,4	0,602	1,0
0,8	0,4048	0,50	0,4624	0,57	1,663	2,1	1,602	2,0	1	1,2	0,744	0,9
1	0,5024	0,50	0,556	0,55	2,301	2,3	1,770	1,8	1,176	1,2	0,892	0,9
1,5	0,6484	0,43	0,681	0,45	3	2,0	1,851	1,2	1,301	0,86	1,022	0,6
2	0,9870	0,49	1,161	0,58	∞	∞	2,114	1,0	1,556	0,77	1,255	0,7
3	1,522	0,50	1,778	0,59			2,255	0,75	1,756	0,58	1,522	0,5
6	2	0,33	∞	∞			2,30	0,4	2,16	0,36	1,700	0,3

TABEAU II

2° Pour les autres radiations, la loi de BEER ne s'applique guère qu'entre certaines limites de concentration, par exemple, pour le rouge ($\lambda = 650 \text{ m}\mu$) aux concentrations inférieures à 1 gr. 0/00 ; pour le jaune, l'orangé et le violet, la concordance est très grossière aux concentrations moyennes ; pour le bleu ($\lambda = 460 \text{ m}\mu$), la loi de BEER se vérifie passablement.

La figure V représente les opacités en fonction des concentrations.

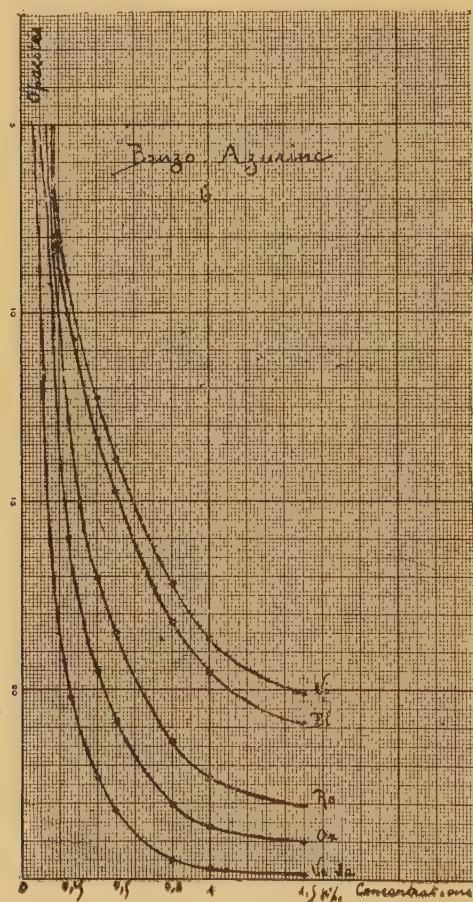


FIG. V

ROUGE CONGO. — Les résultats sont inscrits dans le tableau III.

Comme précédemment, on constate que la loi ne se vérifie pas aux grandes concentrations. Ce n'est qu'aux solutions

Rouge Congo

CONCENTRATIONS en gr. par litre	VIOLET = 410		BLEU = 460		VERT = 530		JAUNE = 575		ORANGE = 610		ROUGE = 650	
	Coefficient d'extinct.	Kvi.	Coefficient d'extinct.	Kb.	Coefficient d'extinct.	Kve.	Coefficient d'extinct.	Kj.	Coefficient d'extinct.	Ko.	Coefficient d'extinct.	Kr.
0,005	0,02366	4,7	0,04139	8,3	0,0414	8,3	0,019	2,6	0,003	0,60	0	0
0,010	0,055	5,5	0,08458	8,4	0,0830	8,3	0,031	3,1	0,009	0,90	0,003	0,30
0,025	0,14922	5,9	0,19866	7,9	0,1875	7,5	0,053	2,4	0,013	0,52	0,009	0,36
0,05	0,31806	6,3	0,40824	8,1	0,3766	7,5	0,1003	2,0	0,0256	0,51	0,01703	0,34
0,10	0,57864	5,7	0,7686	7,6	0,658	6,5	0,2068	2,0	0,05115	0,51	0,02938	0,29
0,25	1,303	5,2	1,65327	6,6	1,447	5,7	0,4684	1,8	0,1287	0,51	0,0899	0,25
0,50	2	4	1,82607	3,6	2,1	4,2	0,7443	1,4	0,1931	0,38	0,1173	0,23
0,60	2,121	3,5	1,982	3,3	2,215	3,7	0,7960	1,3	0,1987	0,33	0,12385	0,20
0,75	2,588	3,4	2,0607	2,7	2,301	3,0	0,959	1,2	0,26364	0,35	0,1732	0,24
1,5	2,844	1,9	2,097	1,3	2,398	1,5	1,2788	0,85	0,420	0,28	0,2672	0,17
3	∞	∞	∞	∞	2,519	0,8	1,519	0,5	0,6857	0,22	0,5185	0,13
6	∞	∞	∞	∞	∞	∞	1,699	0,28	1,0970	0,18	0,8865	0,13

TABEAU III

très diluées (de 5 à 100 milligrammes au litre) qu'elle s'applique avec une certaine approximation, sensiblement la même dans toutes les radiations.

Les colonnes 2 et 3 du tableau, montrent que le maximum d'absorption se déplace du vert au bleu quand la concentration croît. Les déterminations spectrophotométriques de W.-C. HOLMES et W. FRENCH (1) donnent les longueurs d'onde suivantes :

495 $m\mu$ en solution étendue.

485 $m\mu$ en solution concentrée.

Ce déplacement du maximum d'absorption traduit un changement dans l'état moléculaire du colorant ; le fait a été vérifié par les auteurs précités, sur le bleu de méthylène en particulier. Dans la zone de transition, on n'aurait pas affaire à une espèce chimique définie, mais à un mélange de deux formes tautomères de constitution moléculaire différente, en équilibre variable au sein de la solution. Ces modifications dans la structure moléculaire du rouge Congo en solution expliquent les déficiences constatées de la loi de BEER, aux concentrations moyennes.

BLEU DIAMINE 2 B. — Les solutions expérimentées ont été préparées à l'aide du bleu direct diamine commercial, renfermant une certaine proportion d'électrolytes, notamment du sulfate de sodium.

Les résultats obtenus sont inscrits dans le tableau IV et représentés par la figure VI.

L'examen du réseau d'abaques tracé, donne, dans son ensemble, une impression de meilleure concordance avec la loi de BEER. Dans toute l'échelle des concentrations étudiées (0,5 à 1.000 parties de colorant sec dans 10⁶ parties d'eau), les coefficients k du violet, du bleu, du vert et du jaune, sont sensiblement constants.

En faisant la moyenne des quatre rapports

$$\frac{\log \frac{100}{y}}{k}$$

pour les quatre longueurs d'onde précitées, on déterminera la concentration d'une solution donnée de bleu diamine, avec une erreur relative inférieure à 1 0/0.

(1) *Journ. Ind. and. Eng. Chem.*, 1924, t. 16, p. 630.

Bleu Diamine 2B

CONCENTRATIONS en gr. par litre	VIOLET = 410		BLEU = 460		VERT = 530		JAUNE = 575		ORANGE = 610		ROUGE = 650	
	Coefficient d'extinct.	Kvi.	Coefficient d'extinct.	Kb.	Coefficient d'extinct.	Kve.	Coefficient d'extinct.	Kj.	Coefficient d'extinct.	Ko.	Coefficient d'extinct.	Kr.
0,0025					0,0294	11,7						
0,005					0,0607	12,1	0,0607	12				
0,010					0,102	10,2	0,1206	12	0,075	7,5	0,065	6,5
0,025	0,035	1,4	0,045	1,8	0,22	8,8	0,301	12	0,174	7,0	0,165	6,7
0,05	0,093	1,8	0,102	2,0	0,431	8,6	0,602	12	0,318	6,3	0,310	6,1
0,10	0,2069	2,0	0,22	2,2	0,838	8,4	1,120	11	0,539	5,4	0,415	4,2
0,15	0,322	2,2	0,37	2,4	1,397	9,3	1,53	10	0,681	4,5	0,600	3,9
0,25	0,5315	2,1	0,6096	2,4	1,7	6,8			0,826	3,3	0,75	3,0
0,3	0,6584	2,2	0,769	2,5					0,929	3,1	0,78	2,6
0,4	0,8452	2,1	1,037	2,5					1,03	2,5	0,826	2,0
0,5	1	2,0	1,301	2,6					1,1	2,2	1,0	2,0
0,75	1,522	2,0	1,9	2,5								
1	1,90	1,9										

TABLEAU IV

Quant aux deux autres radiations, orangée et rouge, elles résistent plus longtemps à l'absorption ; avec les concentrations croissantes, c'est le rouge qui s'éteint le dernier, confor-

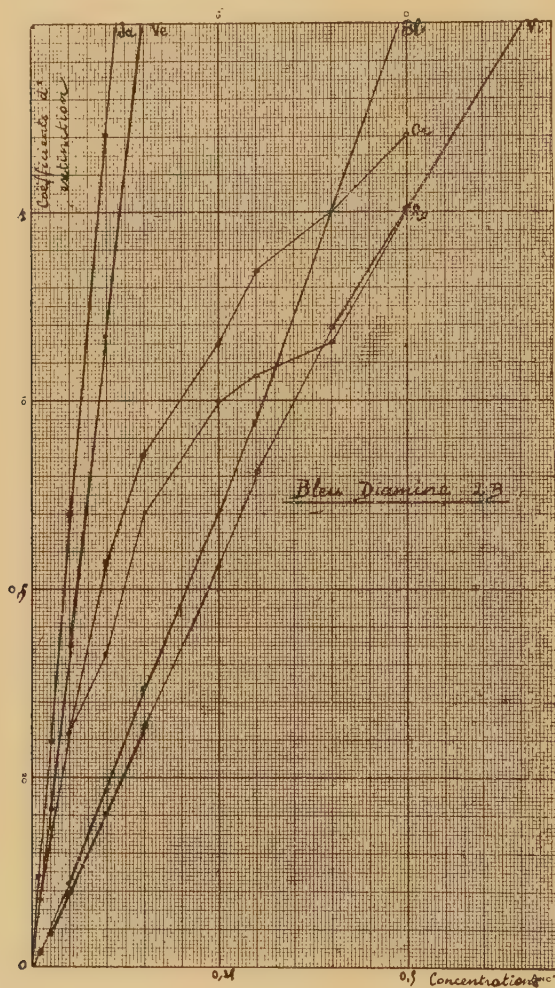


FIG. VI

mément à la loi de ROSENSTIEHL (1) ; la figure VI montre que la loi de BEER ne s'y vérifie que très grossièrement et seulement aux faibles concentrations.

(1) « Traité de la Couleur », p. 50, Paris, 1913, Dunod, éditeur.

CONCLUSIONS. — Dans l'ensemble, on constate que, pour les colorants substantifs à caractère colloïdal accusé, la loi de BEER n'est applicable dans chaque radiation qu'entre des limites de concentration bien déterminées, variables avec les colorants et avec les radiations. Pour chaque colorant, on peut cependant trouver, dans certaines radiations, des zones telles qu'il soit possible de retrouver la concentration d'une solution aqueuse de colorant, connaissant la valeur de k et la valeur de y . On a alors, en effet :

$$c = \frac{\log \frac{100}{y}}{k}.$$

Ce mode de dosage est particulièrement indiqué pour les colorants dont la structure moléculaire reste invariable en solution aqueuse. Il est alors bien supérieur aux méthodes chimiques qui introduisent nécessairement de multiples causes d'erreur.

Dans tous les cas, il est aisé de retrouver la concentration d'une solution colorante au moyen des six points de sa courbe de couleur obtenue au moyen du photolorimètre TCB ; il suffit d'interpoler entre deux courbes voisines du réseau, véritable fiche d'identité du colorant.

Récemment, J. PINTÉ (1) a vérifié que la loi de BEER s'appliquait à de nombreux colorants très solubles. La figure VII représente les abaques du bleu ciel direct, colorant substantif à tendance colloïdale peu accentuée. Ceci semble bien indiquer que la loi cesse d'être applicable quand il se produit un changement dans la loi d'équilibre entre les molécules de colorant et les micelles colloïdales plus ou moins ionisées.

VÉRIFICATION DE LA LOI DE BEER EN SOLUTION TRÈS FAIBLEMENT IONISANTE. — Les particularités constatées précédemment sur les solutions aqueuses doivent être attribuées, suivant l'expression de W. DAHN (2), à une véritable « action de masse » de l'eau sur les teintures ; action complexe qui a été envisagée sous des points de vue très divers par les auteurs : formation d'hydrates pour LARGUIER DES BANCELS (3) et Justin MUELLER (4) ; isomérisation pour W. FRENCH (5) ; polymé-

(1) *Revue des Matières Plastiques*, 1928, n° 8, p. 478.

(2) *Amer. Chem. Soc.*, 1917, 2, t. 39, p. 1338.

(3) *Rev. Gén. Mat. Col.*, 1911, t. 14, p. 249.

(4) *Thèse*, Toulouse, Stoffel édit., 1929, p. 187.

(5) *Ind. e. Eng. Chem.*, 1923, t. 15, p. 833.

risation pour PICCARD (1) ; dissociation hydrolytique et électrolytique pour BILTZ et HAGESACH (2).

Nous avons étudié la loi de BEER sur des solutions de colorants substantifs dans l'alcool à 96 0/0. Voici, à titre d'exem-

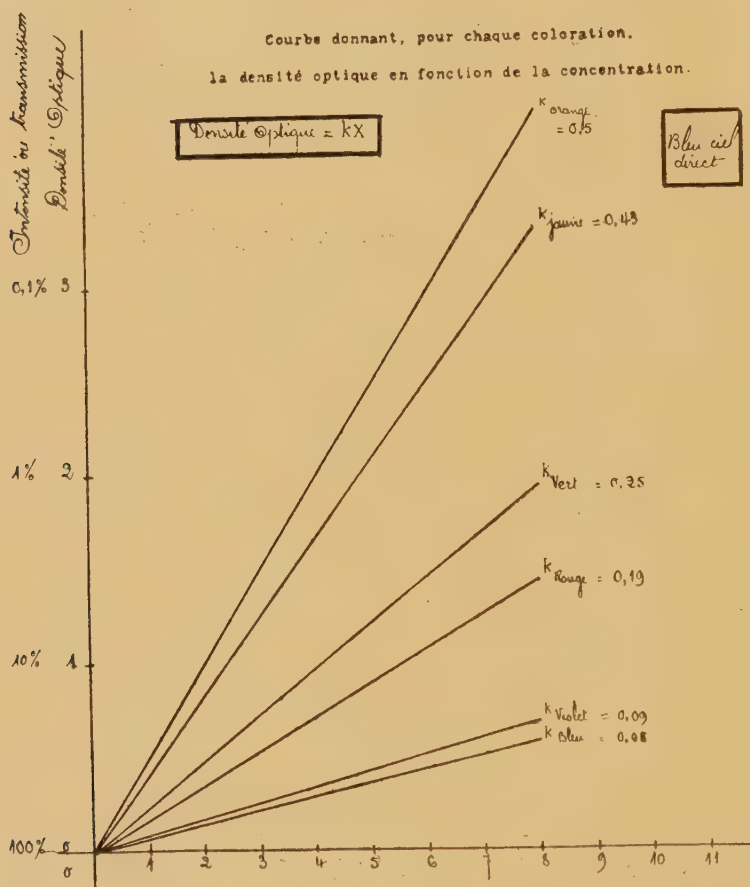


FIG. VII

ple, les résultats typiques obtenus avec le rouge Congo (tableau V). La gamme des concentrations étudiées s'étend de 0 gr. 025 à 0 gr. 5 0/00. Dans l'ensemble des radiations, la loi de BEER s'applique dans des conditions infiniment meilleures qu'en solution aqueuse ; pour la radiation jaune, en parti-

(1) *Annalen*, 1911, t. 381, p. 347.

(2) *Zeit. Phys. Chem.*, 1910, t. 73, p. 481.

Rouge Congo en solution alcoolique

CONCENTRATIONS en gr. par litre	VIOLET		BLEU		VERT		JAUNE		ORANGE		ROUGE	
	Coefficient d'extinct.	Kvi.	Coefficient d'extinct.	Kb.	Coefficient d'extinct.	Kvc.	Coefficient d'extinct.	Kj.	Coefficient d'extinct.	Ko.	Coefficient d'extinct.	Kr.
0,025	0,221	8,8	0,271	10,8	0,284	11,4	0,035	1,4	0	0	0	0
0,05	0,375	7,5	0,525	10,5	0,625	12,5	0,075	1,5	0	0	0	0
0,06	0,445	7,4	0,615	10,3	0,745	12,4	0,095	1,6	0	0	0	0
0,1	0,715	7,2	0,95	9,5	1,18	11,8	0,155	1,6	0	0	0	0
0,175	1,39	7,9	2	11,4	2	11,4	0,265	1,5	0,014	0,08	0,006	0,035
0,25	1,53	6,1	2,3	9,2	∞	∞	0,375	1,5	0,025	0,1	0,010	0,04
0,5	∞	∞	∞	∞	∞	∞	0,75	1,5	0,055	0,11	0,022	0,045

TABLEAU V

culier, les valeurs de k oscillent entre 1,4 et 1,6 dans tout l'intervalle considéré.

La figure VIII montre que les 6 courbes de densités optiques

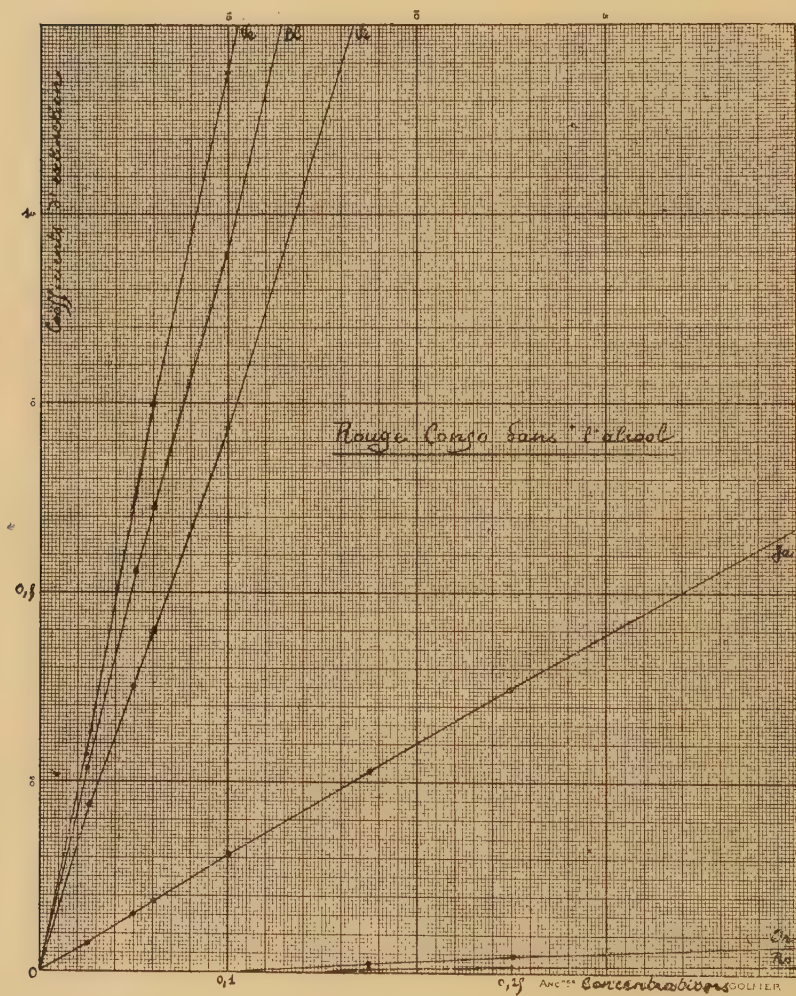


FIG. VIII

sont sensiblement confondues avec les droites théoriques

$$D = k.c.$$

Il convient de remarquer qu'à égale concentration, l'absorption est bien plus faible dans les solutions alcooliques que dans les solutions aqueuses. D'après le principe déjà cité de STEN-

GER (1), cette augmentation d'absorption, quand on passe des solutions alcooliques aux solutions aqueuses, traduit un accroissement du degré d'agréga^{tion}tion moléculaire ou micellaire.

Au point de vue qualitatif, nous sommes en présence de l'effet KUNDT : le passage d'un solvant à un autre plus réfringent se traduit par un déplacement vers le rouge des spectres d'absorption. La densité du solvant exerce en outre son influence propre, comme l'a montré M. VAILLANT (2).

En somme, nos résultats montrent que les modifications amenées par la dilution dans la structure des particules de colorant dispersées sont moins sensibles en solution alcoolique qu'en solution aqueuse. Le dosage des colorants substantifs par la méthode colorimétrique de PINTE et TOUSSAINT, déjà très pratique en solutions aqueuses, le sera encore davantage en solutions alcooliques, par la rapidité de la méthode et la précision des résultats : il suffira, en effet, d'une seule lecture galvanométrique pour retrouver la concentration correspondante de la solution alcoolique.

(1) *Ann. Phys. Chem.*, 1888, t. 33, p. 577.

(2) « Etude spectrophotométrique des solutions d'érythrosine », *Journ. Phys.*, 1927.

CHAPITRE III

LE MURISSEMENT DES SOLUTIONS DE COLORANTS SUBSTANTIFS

Nous nous sommes proposé, dans la présente étude, d'observer comment variait l'absorption de la lumière dans les solutions évoluées de colorants substantifs, soit à température constante pour des concentrations variables, soit à concentration constante, mais à différentes températures. Nous avons effectué nos mesures avec le photocolorimètre à cellule que nous avons décrit d'autre part.

Différents auteurs ont signalé des variations dans le temps, des spectres d'absorption des matières colorantes en solution.

DAHN (1), en étudiant l'action de masse de l'eau sur les solutions de matières colorantes, observa des phénomènes secondaires de mûrissement dans le cas des solutions très diluées : des solutions qui, au colorimètre, ne révélaient qu'une très faible intensité de coloration, se décoloraient progressivement avec le temps. L'auteur attribua ce fait à des causes purement extérieures, parmi lesquelles il cite l'absorption de la matière colorante par le verre, l'atténuation de la couleur sous l'effet de la lumière solaire, l'action des traces de gaz ammoniac, d'acide carbonique ou même de vapeur d'eau, contenues dans l'air ambiant, etc...

Dans leur « Etude Spectroscopique des Colorants », FORMANEK et GRANDMOUGIN (2) remarquent que les intensités, et même les positions des bandes d'absorption des solutions aqueuses, ne restent pas constantes avec le temps, la principale variation s'effectuant dans les premières heures qui sui-

(1) *Americ. Chem. Soc.*, 1917, t. 39, v. 2, p. 1338.

(2) « *Spectroscopie* », 1923, Dunod, Paris.

vent la préparation. Ils en déduisent que l'effet de dilution demande en général un temps notable pour se compléter.

W.-C. HOLMES et R.-W. FRENCH (1), dans leurs déterminations quantitatives pour l'identification des colorants, signalent des erreurs fortuites qui affectent la mesure de leurs constantes spectrophotométriques. Ils attribuent les légères différences observées avec des solutions de même concentration, à d'infimes variations de température ; l'hypothèse de mûrissement ne retient pas leur attention. D'ailleurs, opérant sur des liqueurs fraîches ou âgées de quelques heures au plus, ils ne pouvaient obtenir que de très légères différences.

H.-B. GORDON (2) insiste sur le rôle du solvant dans les mesures colorimétriques. Il préconise l'emploi de l'eau bi-distillée et met en garde les expérimentateurs contre les erreurs notables apportées par les sels dissous dans une eau dure. Il fait remarquer que la comparaison colorimétrique ne peut donner des résultats rigoureusement concordants que si les échantillons examinés, identiques, contiennent en outre la même proportion d'impuretés similaires.

D'autres auteurs, par diverses méthodes, ont étudié l'évolution des solutions colloïdales de certains colorants. Nous avons déjà signalé les travaux de BILTZ (3) sur la viscosité des solutions âgées de benzopurpurine. Nous citerons également, l'importante étude de DAHR et CHAKRAVARTI (4) au double point de vue viscosité et conductivité. Ces auteurs ont, en outre, montré que le chauffage accélérât, sans la modifier, l'évolution des solutions envisagées.

Nous avons divisé notre étude expérimentale en quatre parties :

1° Influence de la nature de l'eau de dissolution sur les solutions fraîchement préparées à 25°.

2° Mûrissement des solutions diverses à 25°, sous l'action du temps.

3° Influence de la température sur le mûrissement.

4° Influence des électrolytes sur le mûrissement des solutions aqueuses.

Dans chacun de ces chapitres, les variations de la nature

(1) *Journ. Ind. and Engin. Chem.*, 1923, t. 15, p. 833 ; *Journ. Ind. and Engin. Chem.*, 1924, t. 16, p. 35.

(2) *Col. Trade Journ.* 1921, vol. 6, p. 61.

(3) *Zeits. für Phys. Chem.*, t. 77, p. 101.

(4) *Koll. Zeits.*, 1927, vol. 42, p. 120.

des solutions ont été suivies d'après les variations de l'absorption de la lumière dans ces solutions (1).

I. INFLUENCE DE LA NATURE DE L'EAU SUR LES SOLUTIONS FRAICHES A 25°. — Nous avons préparé des solutions, de même concentration d'une même matière colorante, avec des eaux différentes :

1° Eau fraîchement distillée ($pH = 5,8$).

2° Eau du Rhône ($pH = 7,0$ degré hydrotimétrique = 16).

3° Eau permutée industrielle ($pH = 7,5$).

TABLEAU VI ROUGE CONGO

Concentration par litre	Nature de l'eau	TRANSMISSIONS OPTIQUES DANS LES RADIATIONS (p)					
		Violettes 410	Bleue 460	Verte 530	Jaune 575	Orangée 610	Rouge 650
0 gr. 24	1. Eau distillée....	6,0	2,5	4,0	39	79	89
	2. Eau du Rhône..	6,2	2,8	6,0	47	84	93
	3. Eau permutée ..	6,1	2,6	5,2	43	82,5	92
0 gr. 6	1. Eau distillée....	1,8			16	63	76
	2. Eau du Rhône..	2,0			21	67	79
	3. Eau permutée ..	1,8			18	66	78
1 gr. 5	1. Eau distillée....				5,2	36	52
	2. Eau du Rhône..				6,3	39,5	55,5
	3. Eau permutée ..				5,5	38	54
3 gr.	1. Eau distillée....				3,0	20	35
	2. Eau du Rhône..				4,0	22	37,5
	3. Eau permutée...				3,4	21	36

(1) L. Meunier et M. Lesbre, *Comptes rendus du dixième Congrès de Chimie Industrielle*, septembre 1930.

Les dissolutions étaient faites simultanément et de la même manière, à 25°. Dès la dissolution achevée, les prélèvements étaient faits en même temps sur les trois solutions, pour l'examen colorimétrique.

Nous avons opéré avec trois colorants substantifs purs :

- 1° le rouge Congo ;
- 2° la Benzoazurine G ;
- 3° le bleu diamine 2 B.

Pour chacun d'eux, nous donnons les résultats relatifs à diverses concentrations : ces résultats sont consignés dans les tableaux ci-contre.

Les chiffres manquants pour certaines radiations correspondent à des quantités de lumière transmise, trop faibles pour donner lieu à des mesures présentant quelque garantie.

TABLEAU VII BENZO-AZURINE G

Concentration par litre	Nature de l'eau	TRANSMISSIONS DANS LES RADIATIONS (p)					
		Violette	Bleue	Verte	Jaune	Orangée	Rouge
0,1 gr.	1. Eau distillée....	91	89	60	54	70	78
	2. Eau du Rhône..	93	90,5	61	61	75	82
	3. Eau permutée ..	92	90	59	59	72	79,5
0,6 gr.	1. Eau distillée ...	48,5	45	5,5	4,8	14,5	24
	2. Eau du Rhône..	51	46	6	6,2	18	30
	3. Eau permutée ..	50	46	5,8	5,5	15	25
1 gr.	1. Eau distillée....	31,5	27,5		1,9	7	12,5
	2. Eau du Rhône..	34	29,5		3	9,5	16
	3. Eau permutée ..	33	28,5		2,5	8	13,5

TABEAU VIII

BLEU DIAMINE 2 B

Concentration par litre	Nature de l'eau	TRANSMISSIONS DANS LES RADIATIONS (p)					
		Violette	Bleue	Verte	Jaune	Orangee	Rouge
0,05 gr.	1. Eau distillée ...	74	66	28	18	32	50
	2. Eau du Rhône..	70	65	27	17,5	31	49
	2. Eau permutée ..	73	66	28	18	31,5	49
0,32 gr.	1. Eau distillée....	11	9,0			4,5	11
	2. Eau du Rhône..	10	7,5			3,7	10
	3. Eau permutée ..	11	8,5			4,5	11

De l'examen des chiffres consignés dans les tableaux précédents, on peut tirer les conclusions suivantes :

1° Dans le cas du rouge Congo (Tabl. VI), on constate que les solutions dans l'eau permutée, et davantage dans l'eau du Rhône, fournissent des valeurs de p supérieures à celles des solutions dans l'eau distillée : les deux premières solutions sont donc à particules plus fines que la troisième. Les solutions de rouge Congo fraîches sont peptisées par la petite quantité d'électrolytes contenus dans l'eau permutée et dans l'eau du Rhône.

Les solutions dans l'eau du Rhône transmettent mieux, donc absorbent moins les diverses radiations, que l'eau distillée ; le photo-colorimètre, à défaut de l'œil, indique qu'elles sont moins foncées.

Ce sont les radiations vertes qui accusent la variation relative de p la plus accentuée.

2° Dans le cas de la Benzo-Azurine G (Tabl. VII), on est conduit à des conclusions identiques aux précédentes ; là encore, la petite quantité d'électrolytes de l'eau permutée et de l'eau du Rhône peptise les solutions fraîches et éclaircit leur teinte. Là encore, c'est la teinte complémentaire, le jaune, qui présente le maximum de variation comme valeur de p . Les variations pour les dominantes, le violet et le bleu, sont peu accusées. Les variations relatives de p , avec la nature de l'eau

sont, d'ailleurs, d'autant plus accusées que la concentration en colorant est plus grande.

3° Dans le cas du *Bleu Diamine 2 B* (Tabl. VIII), les phénomènes changent d'allure et sont renversés. L'eau permutée donne des solutions à dispersion sensiblement identique à celle de l'eau distillée, mais l'eau du Rhône accuse déjà une tendance à l'agrégation des particules de colorants, laquelle est un peu plus marquée pour les solutions concentrées que pour les solutions étendues.

D'après ces quelques observations, il est déjà permis de prévoir que la sensibilité des solutions de colorants substantifs à l'action des électrolytes à faible dose est extrêmement variable, puisque les quantités contenues dans l'eau du Rhône et dans la même eau permutée peptisent nettement les solutions de rouge Congo et de Benzo-Azurine, tandis qu'elles agissent légèrement en sens contraire, dans le cas du bleu diamine 2 B. Nous signalerons d'ailleurs que l'action polymérisante des électrolytes de l'eau est extrêmement accusée dans le cas de la chrysophénine : une solution limpide de ce colorant dans l'eau fraîchement distillée, additionnée d'une goutte d'eau du Rhône, se trouble immédiatement et flocule, par suite de la polymérisation intense que produisent ces traces d'électrolytes.

En résumé, la nature de l'eau de dissolution influence de façon très variable l'état d'équilibre immédiat entre molécules simples et micelles complexes des solutions fraîches de colorants substantifs. Pour certains d'entre eux, comme le rouge Congo et la Benzo-Azurine, les électrolytes de l'eau augmentent le degré de dispersion par rapport à celui des solutions dans l'eau distillée, tandis que pour d'autres, comme le bleu diamine 2 B et la chrysophénine, les électrolytes de l'eau augmentent le taux d'agrégation des molécules simples par rapport à celui qui correspond à l'eau distillée.

II. EVOLUTION A TEMPÉRATURE CONSTANTE, ET SOUS L'INFLUENCE DU TEMPS, DES SOLUTIONS DE COLORANTS SUBSTANTIFS DANS L'EAU DISTILLÉE, L'EAU DU RHÔNE ET L'EAU DU RHÔNE PERMUTÉE. — Dans le paragraphe précédent, nous avons étudié comparativement l'équilibre immédiat qui s'établissait dans les solutions de colorants substantifs après leur dissolution dans l'eau distillée ou dans des eaux à très faible teneur en électrolytes.

Nous nous proposons d'examiner maintenant comment évo-

luent les diverses solutions dans le temps lorsqu'on les conserve dans des flacons Pyrex, à la température de 25° au thermostat, à l'obscurité. A noter que les solutions mises en expériences étaient préparées *par dilution* de solutions concentrées de titre connu ; il en résulte que l'évolution proprement dite des solutions était modifiée par l'*effet de dilution*. Cet effet de dilution est toujours un effet de peptisation qui s'ajoute à l'*effet de mûrissement*, lorsque celui-ci est de nature peptisante, mais qui peut le masquer lorsqu'il est, au contraire, de nature agglutinante.

Il est bien évident que l'effet de dilution est d'autant plus accentué que le degré de dilution de la solution-mère est lui-même plus grand :

Le tableau IX rend compte de l'évolution des solutions de bleu diamine à 0 gr. 010 0/00, préparée par dilution de liqueurs concentrées.

TABLEAU IX

Nature de l'eau	Age des liqueurs	TRANSMISSIONS OPTIQUES DANS LES RADIATIONS (p)					
		Violette	Bleue	Verte	jaune	Orangé	Rouge
1. Eau distillée .	0 heure	82	76	75	68	77	83
—	8 heures	85	79,5	75	67,5	78	84
—	24 —	91	89	74,5	66,5	79	85
—	48 —	91	89	74	66	79	85
2. Eau du Rhône	0 heure	79	74	74	68	76	82
—	8 heures	83	76	75	67	77	83,5
—	24 —	89	86	74	66	79	85
—	48 —	89,5	86	74	66	79	85
3. Eau permutée	0 heure	81	76	74,5	68	77	82
—	8 heures	85	79	75	67	78	84
—	24 —	91	89	74,5	66	79	85
—	48 —	91	88,5	74	66	79	85

A première vue, ces chiffres confirment les observations de DAHN (*Loc. cit.*), sur la décoloration progressive avec le temps des liqueurs très diluées. Mais les causes extérieures qu'il invoque pour expliquer le fait ne peuvent être acceptées, puisque nos solutions étaient conservées à l'abri de l'air, à l'obscurité, et dans du Pyrex. Nous admettrons plutôt avec FORMANEK et GRANDMOUGIN (*Loc. cit.*), qu'il s'agit là d'un effet de dilution. L'équilibre est atteint ici rapidement au bout de 24 heures ; l'évolution est absolument parallèle pour les trois séries. Notons aussi que cet effet de dilution affecte plus particulièrement les radiations violette et bleue, qui sont les couleurs dominantes.

TABLEAU X

Nature de l'eau	Age des liqueurs	TRANSMISSIONS DANS LES RADIATIONS (p)					
		Violette	Bleue	Verte	Jaune	Orangée	Rouge
1. Eau distillée.	0 heure	27	17,5	22	62	88	93
—	10 heures	27	17,5	22	62	90	96
—	24 —	27	17,5	22	62	90	96
—	72 —	27	17,5	22	62	90	96
—	165 —	27	17,5	22	62	90	96
2. Eau du Rhône	0 heure	28	19	25	67	90	94
—	10 heures	28,5	19	25,5	68	92	97
—	24 —	29	19,5	26	68,5	92	97
—	72 —	29,5	20,5	27	69	92,5	97
—	165 —	30	21	27	69	93	97,5
3. Eau permutée	0 heure	27,5	18	23	64	88,5	93
—	10 heures	27,5	18	23,5	64	91	96
—	24 —	27,5	18	23,5	64	91	96
—	72 —	27,5	18	23,5	64	91	96
—	165 —	27,5	18	23,5	64	91	96

Pour l'étude du mûrissement proprement dit, nous avons expérimenté :

Le Rouge Congo en solution à	0,05 gr. par litre
La Benzo-Azurine G en solution à	1 gr. —
Le Bleu diamine 2 B en solution à	0,08 gr. —

1° *Solution de Rouge Congo à 0,05 gr. par litre.* — L'évolution, observée pendant 165 heures, a conduit aux valeurs de p notées dans le tableau X.

Pour la solution de Rouge Congo à 0,05 gr. par litre, l'évolution avec l'eau distillée et l'eau permutée est très peu marquée, puisque seules sont affectées les radiations dominantes, l'orangé et le rouge ; en outre, elle est terminée dans les 10 premières heures. Par contre, dans le cas de l'eau du Rhône, l'évolution se poursuit lentement et elle n'est pas encore achevée après 165 heures. Dans tous les cas, l'évolution se traduit par une augmentation de la lumière transmise, une diminution de la lumière absorbée et, par conséquent, une diminution de grosseur des particules.

Il est bien entendu que les résultats ci-dessus ne correspondent qu'à une durée d'observation de 165 heures et qu'ils ne préjugent en rien des résultats que fournirait une plus longue observation.

2° *Solution de Benzo-Azurine G à 1 gr. par litre.* — Les solutions ont été observées pendant 3 mois et elles ont conduit aux valeurs de p consignées dans le tableau XI.

Les solutions dans l'eau distillée et dans l'eau permutée sont stabilisées après un mois ou deux ; les solutions dans l'eau du Rhône évoluent encore après 3 mois. Dans tous les cas, l'évolution correspond à une diminution de l'absorption lumineuse, c'est-à-dire à un éclaircissement de la liqueur et à une augmentation de la peptisation. L'amplitude du phénomène est nettement augmentée par l'eau du Rhône, tandis qu'elle semble diminuée par l'eau permutée.

3° *Solution de Bleu Diamine 2 B à 0,08 gr. par litre.* — L'observation des solutions a duré 35 jours et elle a fourni les valeurs suivantes (tableau XII).

De même que précédemment, on observe une stabilisation pour les solutions dans l'eau permutée et dans l'eau distillée ; la première étant atteinte en une semaine, la seconde en un mois. L'eau permutée semble exercer une action inhibitrice sur le mûrissement.

L'évolution avec l'eau du Rhône se poursuit après 320 heures (35 jours). Elle se traduit toujours par une peptisation, malgré la grande sensibilité du Bleu diamine aux électrolytes ;

TABLEAU XI

Nature de l'eau	Age des liqueurs	TRANSMISSIONS DANS LES RADIATIONS					
		Violette	Bleue	Verte	Jaune	Orangée	Rouge
1. Eau distillée.	0 heure	31,5	27,5	0,9	1,9	7	12,5
—	1 jour	31,5	27,5	1	2	7	12,5
—	1 semaine	32	28	1	2	7	12,5
—	1 mois	32,5	29	1,2	2,3	7,4	12,8
—	2 —	33	29	1,2	2,3	7,5	13
—	3 —	33	29	1,2	2,3	7,5	13
2. Eau du Rhône	0 heure	34	29,5	1,3	3	9,5	16
—	1 jour	34	29,5	1,3	3,1	9,5	16
—	1 semaine	35	31,5	2	4	10	17
—	1 mois	37	33	4	7	12	18,5
—	2 mois	38	33,5	5	8,5	13,5	19,5
—	3 mois	38,5	33,5	5	8,7	14	20
3. Eau permutée	0 heure	33	28,5	1	2,5	8	13,5
—	1 jour	33	28,5	1	2,5	8	13,5
—	1 semaine	33,5	29	1	2,5	8,5	13,5
—	1 mois	34	29,5	1,4	2,7	8,8	14
—	2 mois	34	29,5	1,4	2,7	8,8	14
—	3 mois	34	29,5	1,4	2,7	8,8	14

il est probable que, dans ce cas, l'effet de dilution prédomine.

En résumé, dans les conditions de nos expériences, les solutions de rouge Congo, de Benzo-Azurine et de bleu diamine

obtenues par dilution de solutions concentrées dans l'eau distillée, l'eau permutée et l'eau du Rhône évoluent toutes avec le temps, dans le même sens, qui est celui de la peptisation. Le

TABLEAU XII

Nature de l'eau	Age des liqueurs	TRANSMISSIONS DANS LES RADIATIONS					
		Violette	Bleue	Verte	Jaune	Orangée	Rouge
1. Eau distillée.	0 heure	56	52	12	10	19,5	36,5
—	2 heures	57	52,5	13	11	20	37
—	10 —	57,5	52,5	13,5	11	20	37
—	48 —	58	53	13,5	11	20,5	37,5
—	160 —	58	53,5	13,5	11	21	38,5
—	820 —	58	53,5	13,5	11	21	39
2. Eau du Rhône	0 heure	54	51	11	9,5	19	35,5
—	2 heures	56	51,5	12	10	19	36
—	10 —	57	52	13	10	19,5	37
—	48 —	57,5	53	14	11	20,5	38
—	160 —	59	55	14,5	11,5	21,5	39
—	820 —	59,5	55,5	15	12	22	40
3. Eau permutée	0 heure	55	52	12	9,8	19,5	36
—	2 heures	56,5	52	13	11	19,5	36
—	10 —	57	52	13	11	20	36,5
—	48 —	58	52,5	13	11	20	37
—	160 —	58	53	13,5	11	20,5	38
—	820 —	58	53	13,5	11	20,5	38

phénomène observé est la résultante de l'effet de dilution et de l'influence de la nature de l'eau. L'évolution est rapidement stabilisée avec l'eau distillée et l'eau permutée ; elle est beau-

coup plus lente avec une eau moyennement minéralisée, comme l'eau du Rhône.

III. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LE MÛRISSEMENT. — Les solutions mises en expérience ont été préparées à 25°, dans le Pyrex, puis portées, dans des thermostats appropriés, à 5°, à 40°, à 65° et à 90°.

TABLEAU XIII

Nature de l'eau	Age des liqueurs	TRANSMISSIONS DANS LES RADIATIONS		
		Jaune	Orangée	Rouge
1. Eau distillée...	0 heure	9,5	48	64
—	1 semaine	9,4	47,8	64
—	1 mois	9,2	47,5	63,5
—	2 mois	8,9	46,5	62,5
—	3 mois	8,5	45,5	62
2. Eau du Rhône.	0 heure	10,4	52	67
—	1 semaine	10,5	52,5	67,5
—	1 mois	10,2	51,5	66,5
—	2 mois	10,0	51	65,5
—	3 mois	9,5	50	64,5
3. Eau permutée...	0 heure	10,0	50,5	66
—	1 semaine	9,8	50	66
—	1 mois	9,6	49,5	65
—	2 mois	9,4	48,5	64,5
—	3 mois	9,2	48	64

a) *Mûrissement à 5°.* — Nous donnons ci-dessous comme exemple les résultats obtenus avec le Rouge Congo à 0,9 gr. par litre, en ne retenant que ceux qui se rapportent aux radiations jaune, orangé et rouge. A une telle concentration, l'effet de dilution est évidemment négligeable.

Il résulte de ces chiffres qu'aux basses températures, pour les solutions dans l'eau distillée et dans l'eau permutée, à l'inverse de ce que nous avons observé à 25°, l'évolution se traduit par un grossissement des particules, augmentant l'absorption et diminuant la transmission.

Pour l'eau du Rhône, il se produit au début un léger effet de peptisation auquel fait suite un effet d'agrégation des particules.

TABLEAU XIV

Nature de l'eau	Age des liqueurs	TRANSMISSIONS DANS LES RADIATIONS					
		Violette	Bleue	Verte	Jaune	Orangée	Rouge
1. Eau distillée.	0 heure	48,5	45	5,5	4,8	14,5	24
—	1 jour	49	45	5,9	5,6	16	26
—	2 jours	49	45	5,5	5,0	15,5	26
—	3 —	48,5	45	5,5	5,0	15	25,5
—	5 —	48	45	5,5	4,8	15	25
—	15 —	48	45	5,4	4,7	15	24,5
2. Eau du Rhône	0 heure	51	46	6,0	6,2	18	30
—	1 jour	51	46	13,8	20	22,5	31
—	2 jours	49,5	45	13	19	19,5	25
—	3 —	47	43	11	12,5	16	22
—	5 —	46	41	10	10,5	14,5	21
—	15 —	45	39,5	9	10	14	20
3. Eau permutée	0 heure	50	46	5,8	5,5	15	25
—	1 jour	50	46	6,3	5,6	16,5	36,5
—	2 jours	49	43,5	4,4	4,2	13,8	23
—	3 —	47	41	3,7	3,6	12	21
—	5 —	44,5	39	3,1	3,0	11	20
—	15 —	44	38	3,0	3,0	10,5	20

b) *Mûrissement à chaud.* — Dans les expériences faites antérieurement, à la température constante de 25°, sur les 3 colorants cités, nous n'avons constaté, pour les durées d'observation indiquées, qu'un phénomène de peptisation, mais, ainsi que nous l'avons déjà fait observer, il ne s'agit là, probablement, que d'une première phase.

Dans les expériences faites à chaud, on observe bien encore cette première phase de peptisation, mais sa durée est d'autant plus courte, pour un même colorant, que la température est plus élevée. Elle est alors suivie d'une deuxième phase qui correspond, au contraire, à une agglutination des particules, qui semble tendre vers un équilibre. A haute température, cette deuxième phase est très peu accusée.

Voir, page 86, à titre d'exemple, les résultats obtenus à 40° avec la benzo-azurine G à 0,6 gr. par litre (tableau XIV).

On voit que, dans ce cas, la première période de peptisation ne dure guère plus de 24 heures et qu'elle est suivie d'une période d'agglutination qui semble se ralentir, à des intervalles de temps égaux, et tendre vers une stabilisation.

Il convient de signaler que nous avons pu nous rendre compte que, pendant le temps qui était nécessaire pour effectuer une mesure au photolorimètre, le refroidissement de la solution sortant du thermostat n'entraînait aucune cause d'erreur appréciable, le retour en arrière de l'état d'équilibre, pendant les quelques minutes que dure la mesure, étant pratiquement nul.

En vue d'étudier la réversibilité de l'équilibre atteint par le chauffage à température constante des solutions de colorants substantifs, nous avons laissé refroidir à 25° des solutions de benzo-azurine à 0 gr. 6 0/00 en cours d'évolution à 40°. Après les avoir refroidies quatre jours, nous les avons chauffées à nouveau à la température primitive de 40°. Dans tous ces laps de temps, nous avons fait des mesures d'absorption à intervalles réguliers. Nos résultats sont consignés dans le tableau XV.

Ce tableau montre clairement que, dès le début du refroidissement, l'évolution des solutions repart en sens inverse, pour se stabiliser rapidement. Dès que le chauffage est repris, l'évolution reprend son allure normale. L'éclaircissement des liqueurs eau permutée sous l'action du refroidissement est peu sensible. Il est à noter que, tandis que l'action du chauffage est immédiate, l'influence du refroidissement ne se traduit d'une façon appréciable qu'au bout de 20 heures. Nous

TABLEAU XV

Nature de l'eau	Age des solutions	TRANSMISSIONS OPTIQUES DANS LES RADIATIONS					
		Violet	Bleue	Verte	Jaune	Orangée	Rouge
Eau distillée.	5 j. à 40°	48	45	5,5	4,8	15	25
	+ 12 h. à 25°	48	45	5,6	4,8	15	25
	+ 1 j. —	48,5	45,5	5,7	4,9	15	25,5
	+ 2 j. —	49,5	46,5	5,9	5,2	15,5	26
	+ 3 j. —	49,5	46,5	5,9	5,4	15,5	25,5
	+ 4 j. —	»	»	»	»	»	»
	+ 12 h. à 40°	49	46	5,7	5,0	15	25
	+ 1 j. —	48,5	45	5,6	4,9	15	24,5
Eau du Rhône	5 j. à 40°	46	41	10,0	10,5	14,5	21
	+ 12 h. à 25°	46,5	43	12	13	16	23
	+ 1 j. —	47	44	12,5	13,5	16	23
	+ 2 j. —	47	44,5	12,5	13,5	16,5	23,5
	+ 3 j. —	46,5	44,5	12,5	13,5	16	23,5
	+ 4 j. —	47	45	13	13,5	16	23,5
	+ 12 h. à 40°	46	44,5	12,5	13	15,5	22,5
	+ 1 j. —	45,5	44	12,5	13	15	22
Eau permutée	5 j. à 40°	44,5	39	3,1	3,0	11	20
	+ 12 h. à 25°	44,5	39	3,3	3,3	11	20,5
	+ 1 j. —	45	39,5	3,6	3,5	11,5	20,5
	+ 2 j. —	45	39,5	3,7	3,7	11,5	21
	+ 3 j. —	»	»	»	»	»	»
	+ 4 j. —	»	»	»	»	»	»
	+ 12 h. à 40°	44	38,5	3,5	3,4	11	20
	+ 1 j. —	43,5	38	3,5	3,4	11	20

devons donc admettre que l'évolution amorcée dans un sens, sous l'influence du chauffage, se poursuit au ralenti dans le même sens, lorsque cette influence ne s'exerce plus.

Si la durée de chauffage a été trop prolongée, l'évolution tend à devenir irréversible.

IV. INFLUENCE COMPARÉE DES DIVERS ELECTROLYTES (*Sels de Sodium*). — Il résulte de ce qui précède que les électrolytes contenus dans les eaux expérimentées à doses relativement faibles peuvent exercer une certaine action de peptisation sur les solutions de colorants directs. Il est d'autre part bien connu que, à doses massives, les sels neutres et, en particulier, les sels de sodium, agissent au contraire en déterminant une polymérisation allant jusqu'à la floculation (1).

Selon BILTZ (2), le mécanisme de cette polymérisation serait dû à une action de masse de l'ion Na, introduit par l'électrolyte dans la solution, qui diminuerait la dissociation électrolytique du sel de sodium constituant les molécules simples de la matière colorante. L'augmentation du nombre des molécules simples non dissociées faciliterait alors leur soudure. D'après DUCLAUX (3), l'addition d'électrolytes à une solution colorante substantive du type colloïdal augmenterait la pression osmotique externe de ces solutions et favoriserait leur floculation de la même manière que les solutions concentrées de sulfate d'ammoniaque, par exemple, déterminent la floculation des solutions d'albumine ou de gélatine.

Dans la pratique de la teinture du coton, les bains de colorants substantifs sont additionnés de 10 à 20 0/0 de sulfate ou chlorure de sodium et de 2 0/0, au plus, de carbonate de sodium, par rapport au poids de la fibre ; ce sont là des doses massives si on les rapporte au poids des colorants. Dans nos expériences, nous nous sommes proposé d'étudier l'action des électrolytes dans des conditions telles qu'ils ne puissent conduire jusqu'à la floculation.

Dans ces conditions, il nous était possible de suivre l'action des électrolytes, non plus par dosage au chlorure titanéux de la solution centrifugée, comme le faisait LIVET, mais par observation au photolorimètre. Il nous était ainsi facile d'obtenir des résultats plus précis et plus rapides.

Nous avons expérimenté deux colorants : le Rouge Congo

(1) Voir, en particulier, Livet, *Thèse de Doctorat*, Lyon (1929).

(2) *Zeitsch. f. Phys. Chem.* (1910), 73, 481.

(3) *Journ. de Chim. et Phys.* (1909), 7, 407,

TABLEAU XVI

Nature du sel	Concentration saline	TRANSMISSIONS OPTIQUES DANS LES RADIATIONS		
		Jaune 575	Orangée 610	Rouge 650
Témoin	0	19	66	78
Chlor. de sodium.	0,2 N	19	67	78
—	0,4 N	19,5	67,5	78,5
—	0,6 N	20	67,5	79
—	0,8 N	19,7	67	78
—	N	19	66	77,5
Sulfate de Sodium	0,2 N	19	66,5	78
—	0,4 N	19	67	78,5
—	0,6 N	19,5	67,5	79
—	0,8 N	20	68	79,5
—	N	20	68	80
—	2 N	19	66	78
Acétate de Sodium	0,2 N	19,5	67,5	78,5
—	0,4 N	20,5	68	79
—	0,6 N	21	69	80
—	0,8 N	19,5	67	77,5
—	N	18,7	65,5	77
Carbon. de sodium	0,2 N	20	68	79
—	0,4 N	21	69	79,5
—	0,6 N	21,5	70	80
—	0,8 N	21,5	70,5	80,5
—	N	21	70	79,5

TABLEAU XVII
A FROID : ROUGE CONGO EN SOLUTION A 0,0015 N
(1 gr. 044 0/00)

Nature du sel	Concentration saline	TRANSMISSIONS OPTIQUES DANS LES RADIATIONS		
		Jaune	Orangée	Rouge
Témoin	0	8,0	48	61
Chlor. de sodium.	0,2 N	9,5	50	64
—	0,5 N	10	52	65,5
—	0,8 N	8,0	47,5	60
Sulfate de Sodium	0,5 N	8,5	49	62,5
—	N	9	50	63
—	1,5 N	8,7	48,5	61
—	2 N	7,8	47	60,5
Acétate de Sodium	0,2 N	9,5	50,5	65
—	0,4 N	9,8	52,5	66,5
—	0,6 N	9,7	52,5	66
—	0,8 N	7,5	47	60
Carbon. de sodium	0,2 N	9,5	51	65
—	0,5 N	10,5	53,5	67
—	0,8 N	10	53	66
—	N	8,2	47	60

et le Bleu diamine 2 B. en solutions équimoléculaires correspondant à $\frac{15N}{1.000}$ par rapport aux molécules simples de ces colorants, soit :

1.044 gr. par litre pour le Rouge Congo ;
1.374 gr. — le Bleu diamine 2 B.

A un certain volume connu de ces solutions, nous ajoutions l'électrolyte en dose massive sous forme de solution 2 N en quantité calculée et nous complétons le volume à 100 cc. ; de cette manière, la concentration finale de la solution en colorant et en électrolyte était facile à calculer.

Comme électrolytes, nous avons choisi deux sels neutres à forte dissociation électrolytique, comme le sulfate et le chlorure de sodium, et deux sels neutres à faible dissociation, comme l'acétate et le carbonate de sodium, cela, afin de nous rendre compte de l'exactitude de la théorie de BILTZ, déjà mise en doute par LIVET (*loc. cit.*).

Rouge Congo. — Le tableau XVI donne les résultats obtenus avec le rouge Congo en solution $\frac{7,5 \text{ N}}{1.000}$, pour les radiations jaune, orangée et rouge, ces observations étaient faites à froid, immédiatement après l'addition d'électrolyte.

Les valeurs de p consignées dans ce tableau montrent nettement qu'à la concentration expérimentée (0,522 gr. par litre), l'action des électrolytes est d'abord peptisante, pour des concentrations variant de 0 à N pour le sulfate de sodium et de 0 à 0,6 N pour les trois autres sels. A faible dose, ces électrolytes provoquent une véritable dislocation des micelles de colorant.

A concentration moléculaire égale, l'acétate et surtout le carbonate de sodium exercent une action peptisante notablement plus marquée que le sulfate et le chlorure.

Cet effet peptisant ne se manifeste pas seulement en solutions diluées ; on peut s'en rendre compte en examinant les résultats consignés dans le tableau XVII, relatifs à une solution concentrée de Rouge Congo.

C'est donc sur les sols les plus concentrés, que l'action stabilisante des électrolytes à faible dose se manifeste efficacement. Le sulfate mis à part, le point de transition entre la zone d'action peptisante et la zone d'action précipitante des sels alcalins étudiés est sensiblement représenté par la concentration saline 0,5 N.

En solutions plus concentrées de Rouge Congo, la zone de peptisation tend donc à se raccourcir, tandis que l'intensité de la polymérisation augmente. En observant dans le temps, à intervalles réguliers, la transmission d'une même solution

additionnée d'électrolyte, nous avons vu s'accuser très nettement la progression de l'agrégation qui précède la floculation.

Par d'autres déterminations expérimentales, où nous ajou-

TABLEAU XVIII

A FROID : BLEU DIAMINE 2 B EN SOLUTION A 0,00025 N

Nature du Sel	Concentration saline	TRANSMISSIONS OPTIQUES DANS LES RADIATIONS			
		Violette	Bleue	Orangée	Rouge
Témoin	0	22,5	19,7	7,8	18,7
Chlorure de Sodium	0,001 N	22	19,2	7,8	18,7
—	0,005 N	21,5	18,5	7,7	18,5
—	0,25 N	19,5	17,0	7,6	18,2
Sulfate de Sodium.	0,001 N	22	19,0	7,7	18,7
—	0,01 N	21	18,5	7,7	18,7
—	0,25 N	20,2	17,5	7,7	18,5
Acétate de Sodium.	0,001 N	23,0	20	7,9	18,8
—	0,005 N	24,3	21	8,0	19
—	0,01 N	25,5	22,5	7,9	19
—	0,05 N	20,8	18,6	7,7	18,7
—	0,1 N	20,0	18,0	7,5	18,5
—	0,25 N	19,0	17,2	7,4	18,2
Carbon. de Sodium	0,001 N	23,5	20,8	8,2	19,4
—	0,005 N	24,0	21,2	8,4	19,5
—	0,01 N	23,0	20	7,9	18,8
—	0,05 N	21,5	28,5	7,8	18,7
—	0,1 N	20,5	17,9	7,7	18,5
—	0,25 N	19,5	17,3	7,6	18,2

tions l'électrolyte par petites doses progressives, nous avons pu nous rendre compte que l'intensité maxima des phénomènes de peptisation correspondait aux conditions définies ci-dessus, c'est-à-dire à l'addition brutale d'une dose massive de sel.

Nous avons enfin constaté des phénomènes identiques sur une solution de benzo-azurine, mais avec une zone de peptisation réduite, ne dépassant pas 0,1 N. .

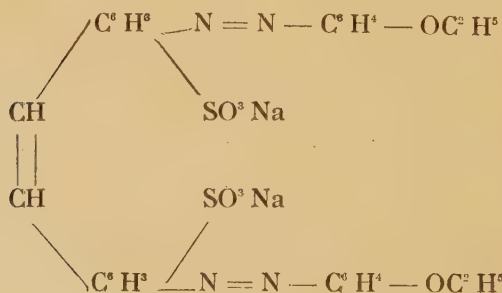
Bleu diamine 2 B. — Le tableau XVIII donne les résultats obtenus avec le Bleu diamine 2 B, à froid, en solution $\frac{2,5 N}{1.000}$, avec observations suivant de près l'addition de l'électrolyte.

Ces chiffres nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

1° Avec le bleu diamine 2 B, la zone de peptisation pour le chlorure et le sulfate de sodium est pratiquement nulle puisque l'effet de polymérisation se manifeste déjà avec des solutions d'électrolytes $\frac{N}{1.000}$. Ce fait est en accord avec les observations que nous avons déjà faites dans le premier chapitre relatif à l'influence de la nature de l'eau sur les solutions fraîchement préparées.

2° Par contre, l'acétate et le carbonate de sodium, à des concentrations inférieures à $\frac{N}{100}$ présentent une zone d'action dispersante.

Cas particulier de la Chrysophénine. — Ce colorant, qui est un dérivé tétrazoïque du diamidostilbène disulfonate de sodium, répond à la formule :



P. M. = 680

Bien que la vitesse de diffusion de ce colorant dans les gelées de gélatine soit relativement élevée, il est d'une sensibilité extrême à l'action des électrolytes : la moindre trace d'électrolyte détermine la floculation immédiate de ses solutions aqueuses froides.

Nous avons opéré sur un produit purifié par extraction à l'alcool absolu, au Soxhlet, du produit commercial. Une solution parfaitement limpide de ce colorant dans l'eau fraîchement distillée flocule immédiatement par addition d'une seule goutte d'eau du Rhône, à froid.

ACTION DE LA SOUDE CAUSTIQUE SUR LES SOLUTIONS DE COLORANTS SUBSTANTIFS. — Il semble résulter, des nombreux travaux qui ont été publiés sur les changements de couleur qui se manifestent lorsque l'on traite les solutions de colorants quelconques par les acides ou par les bases, qu'il faut attribuer en général leur origine, à la fois à des modifications du degré de dispersion et à des modifications dans l'arrangement moléculaire (1) ; mais il semble bien que, dans le cas des colorants substantifs, ce soit surtout la première cause qui prédomine. Ce fait est nettement mis en évidence dans le cas de la Congo-rubine qui vire du rouge au bleu lorsqu'on provoque le grossissement des particules, soit par l'action de sels neutres, soit par l'action des acides, soit par l'action des bases. C'est là, d'ailleurs, un cas particulièrement démonstratif sur lequel nous aurons l'occasion de revenir ultérieurement.

La meilleure conception de la question a été donnée par *E.-B.-R. Prideaux* (2), qui a montré que l'absorption de la lumière traversant une solution d'une matière colorante donnée, dépendait du *pH* de la solution. La variation du *pH* modifie la grandeur du maximum de lumière transmise, mais ne le déplace pas dans le sens des longueurs d'onde.

Nous avons repris l'étude de cette question au colorimètre à cellule de TOUSSAINT, en opérant à froid sur le rouge Congo, à $\frac{1,5\text{ N}}{1.000}$ et sur le bleu diamine 2 B à $\frac{0,5\text{ N}}{1.000}$, en observant les solutions fraîches non évoluées.

(1) Pour la bibliographie de cette question, consulter l'excellent ouvrage de P. Bary : « Les Fibres Textiles et la Teinture », p. 162 (Paris, 1927, Dunod) et la Thèse de Marcel Bader : « Le problème théorique de la Teinture », p. 79 (Lausanne, 1917).

(2) *Journ. Soc. Chem. Ind.*, (1926), 45, 664-678-697.

TABLEAU XIX

A FROID : ROUGE CONGO EN SOLUTION A 0,0015 N

Concentration en Na OH	TRANSMISSIONS OPTIQUES DANS LES RADIATIONS		
	Jaune	Orangée	Rouge
0	8,0	48	61
0,005 N	11	51	64,5
0,1 N	12,5	55	69
0,5 N	13,4	57,5	72
N	14	60	74
2 N	7,8	47	59,5
4 N	floculé de suite		

TABLEAU XX

A FROID : BLEU DIAMINE 2 B EN SOLUTION A 0,00025 N

Concentration en Na OH	TRANSMISSIONS OPTIQUES DANS LES RADIATIONS			
	Violette	Bleue	Orangée	Rouge
0	22,5	19,5	7,8	18,5
0,005 N	24,5	21	9,1	21,5
0,01 N	26	21,5	10	23
0,05 N	21,5	19	9,5	22
0,1 N	20	17,5	9,2	21,5
0,25 N	19	17	9,0	21

D'après les chiffres ci-dessus, nous pouvons donc conclure :

1° Dans le cas du Rouge Congo (0,0015 N), l'action peptisante de la soude se manifeste jusqu'à une concentration correspondant à la normalité, puis l'action polymérisante apparaît et conduit à la floculation immédiate pour la solution 4 N.

Il est évident que, la concentration augmentant, l'accumulation des ions Na dans la solution ne tarde pas à annuler l'effet stabilisateur des ions (OH).

L'action peptisante primitive est perceptible à l'œil ; la solution s'éclaircit visiblement ; la soude jouit donc d'un pouvoir dispersant bien plus élevé que celui des sels alcalins (carbonate et acétate de Na) précédemment étudiés.

2° Dans le cas du Bleu Diamine 2 B (0,00025 N), l'action peptisante de la soude est beaucoup plus limitée et ne dépasse pas la concentration de 0,01 N, à laquelle font suite les concentrations polymérisantes. On constate dans la zone peptisante, à la fois, un éclaircissement et un rougissement de la liqueur. Ce dernier fait serait en accord avec la théorie de R. HALLER (1) d'après laquelle les solutions de colorants substantifs bleu violacées renfermeraient simultanément de grosses micelles bleues et de fines particules rouges transformables l'une en l'autre.

Nos observations sur la chrysophénine prouvent que la soude agit dans ce cas plutôt par les ions Na que par les ions alcalins (OH) : une trace de ce réactif floccule en effet une solution quelconque de chrysophénine, comme le ferait tout autre électrolyte.

En résumé, nous pouvons donc dire que les électrolytes neutres ou alcalins, à faibles doses, peuvent être susceptibles de déterminer une augmentation du degré de dispersion des solutions de colorants substantifs. Cette action peptisante est en général plus accusée pour les électrolytes à réaction alcaline. A des doses plus fortes, les électrolytes, et surtout les sels neutres, tendent au contraire à provoquer une polymérisation allant jusqu'à la floculation.

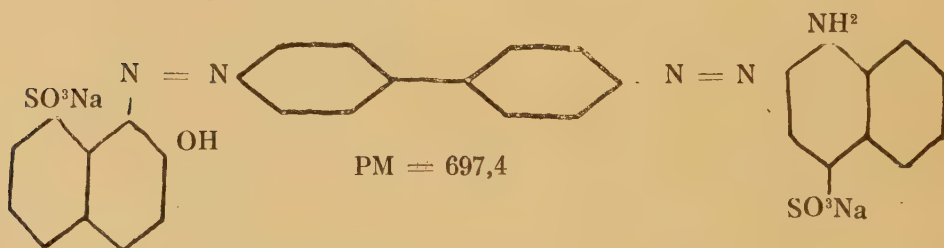
(1) *Koll. Zeits.* (1921), 29, 95 et (1922), 30, 249

CHAPITRE IV

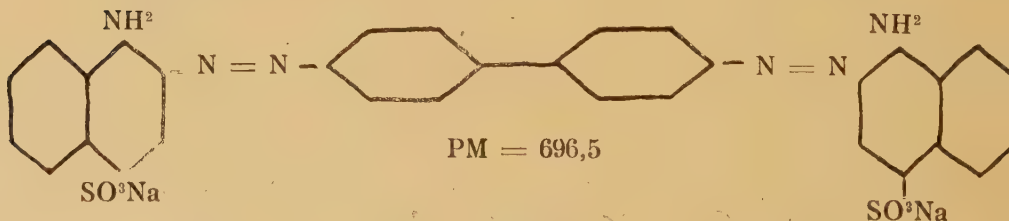
DE L'ACTION DES ÉLECTROLYTES SUR LES SOLUTIONS DE CONGORUBINE (1)

La congorubine est un colorant substantif particulièrement sensible à l'action des électrolytes, et qui mérite, à ce point de vue, une étude spéciale.

Elle répond à la formule :



et présente une grande analogie de constitution avec le rouge Congo :



Aux points de vue dialyse, diffusion, ultrafiltration, électrophorèse, ascension capillaire, etc..., les solutions de congorubine se comportent absolument comme celles de rouge Congo : leur degré de dispersion tient le milieu entre celui des solutions colloïdales et celui des solutions vraies.

(1) L. Meunier et M. Lesbire, *Comptes rendus du 1^{er} Congrès International des Chimistes du Textile et de la Couleur*, mai 1931.

Bien qu'un travail important sur les propriétés de la congorubine ait été publié par Wo. Ostwald (1), nous avons jugé utile de le reprendre pour examiner en particulier un point non étudié par cet auteur et relatif à l'action de traces d'électrolytes.

Nous rappellerons tout d'abord que les solutions de congorubine virent au bleu par l'action de quantités convenables d'acides, de bases, ou même de sels neutres : la congorubine rentre dans la catégorie des matières colorantes étudiées spécialement par Vlès (2), et qui, sans être forcément des indicateurs de pH, sont susceptibles de présenter des changements de couleur en présence des sels neutres concentrés.

Les solutions bleues redeviennent rouges par chauffage et repassent au bleu par refroidissement ; des solutions rouges à la température ordinaire deviennent bleues par refroidissement prolongé à 0°. Si la dose d'électrolyte est suffisante, il y a formation d'un flocculat de couleur bleue, et dans certains cas la liqueur surnageant le précipité apparaît rouge.

Les doses de sels neutres nécessaires pour déterminer le virage des solutions de congorubine dépendent principalement de la nature du cation ; Ostwald a trouvé, par exemple, dans le cas des chlorures et par observation directe à l'œil, que les quantités d'électrolytes (en millimolécules), nécessaires pour faire virer une solution à 0,01 0/0 étaient les suivantes :

KCl 95,9 — $MgCl^2$ 1,67 — $AlCl^3$ 0,245.

NaCl 105,2.

Dans les mêmes conditions, Ostwald obtenait pour : HCl 0,23, et pour NaOH 390.

Les solutions virées au bleu par les électrolytes rougissent par dilution. Les solutions bleues dialysées ne donnent jamais de liquide dialysé bleu ; d'autre part, le dichroïsme et le cône de Tyndall sont plus accusés pour les liqueurs bleues que pour les liqueurs rouges.

De ce qui précède, il résulte déjà, en accord avec les conceptions d'OSTWALD (3) et de PIHLBLAD (4), que la congorubine en solution dans l'eau se comporte comme un véritable suspensoïde colloïdal électronégatif, dans lequel la couleur des particules est en relation avec leur état d'aggrégation ; le passage du rouge au bleu indique un grossissement des parti-

(1) *Kolloid Chem. Beihefte*, 1919, 10, 197.

(2) *Arch. Phys. Biol.*, 1928, 6-6, n° 3.

(3) *Kolloid chem. Beihefte*, 1912, 3, 146.

(4) *Zeits. f. Phys. Chem.*, 1912, 81, 417.

cules et une tendance à la floculation, tandis que le passage du bleu au rouge indique, au contraire, une augmentation du degré de dispersion, c'est-à-dire une peptisation et une tendance vers la forme solution vraie.

D'ores et déjà, on peut éliminer l'hypothèse de HANTZSCH (1), d'après laquelle la congorubine et son acide libre existeraient sous deux formes isomères diversement colorées, le virage au bleu correspondant au passage de la forme azoïque à la forme quinoïdique ; il n'a jamais été possible en effet d'isoler ces deux formes chromo-isomères pour déterminer leur constitution.

Nous avons appliqué à l'étude des solutions de congorubine le principe de Stenger déjà énoncé :

Toute tendance à l'agglutination des particules colloïdales se traduit par une augmentation d'absorption de la lumière ; toute tendance à la peptisation se traduit par une diminution d'absorption. Pour nous, c'est la variation quantitative de l'absorption moyenne, et non la variation de nuance qui l'accompagne, qui constitue le phénomène principal du virage. Autrement dit, le virage de la congorubine serait provoqué par un changement du degré de dispersion, tout comme le mûrissement des solutions de colorants substantifs sous l'influence des électrolytes.

Nous avons utilisé, pour la mesure de l'absorption dans les différentes radiations du spectre, le photolorimètre à cellule de Toussaint. Nous avons étudié l'action des électrolytes : 1° à doses suffisantes pour provoquer le virage sans floculation ; 2° à doses insuffisantes pour provoquer le virage.

ACTION DES ÉLECTROLYTES A DOSES SUFFISANTES POUR PROVOQUER LE VIRAGE SANS FLOCULATION. — Nous avons utilisé pour tous nos essais la congorubine pure pour analyses : incinérée, ses cendres ne sont constituées que par du sulfate de sodium en proportions exactement correspondantes à la formule donnée ci-dessus. La pureté et la sensibilité de notre colorant sont encore mises en évidence par ce fait que 10 cm³ d'une solution dans l'eau distillée, fraîchement bouillie, de concentration égale à 0 gr. 1 0/00, virent en une heure par addition de 0,2 cm³ d'eau du Rhône (16 degrés hydrotimétriques).

Nous avons tout d'abord repris l'étude d'OSTWALD, cet auteur ayant déterminé les concentrations équivalentes des électro-

(1) *Zeits. f. Elektrochemie*, 1913, 18, 473.

lytes par simple appréciation du virage à l'œil. Nous avons opéré comme suit :

Nous avons tout d'abord constitué un type-étalon avec 1 cc. de solution de congorubine à 0,1 0/00 dilué avec 2 cc. d'eau distillée fraîchement bouillie, 1 cc. de solution de $\text{NaCl } \frac{\text{N}}{2}$, 6 cc. d'eau distillée fraîchement bouillie pour compléter à 10 cc.

Dans le laps d'une heure, il y a virage sans floculation. Une heure après la préparation du type, nous avons mesuré son absorption pour le bleu et l'orangé au photolorimètre.

Nous avons déterminé quelles sont les quantités des divers électrolytes nécessaires pour produire le même effet que NaCl dans la liqueur précédente, c'est-à-dire que nous avons préparé chaque solution avec :

1 cc. de la solution colorante dilué avec 2 cc. d'eau distillée; nous ajoutons x cc. d'électrolyte de titre connu, et nous complétons à 10 cc.

Nous laissons en contact une heure et nous déterminions alors l'absorption dans le bleu et l'orangé ; nous faisons varier x jusqu'à ce que cette absorption soit identique à celle du type.

Nous avons obtenu les chiffres suivants :

TABLEAU XXI

Elec- trolyte	NaCl	SO^4Na^2	Citrate de Na	CO^3Na^2	KCl	KI	SO^4K^2	CySK
Volumes équiva- lents	1cc N/2	0cc, 6 N/2	2cc N/2	2cc N/2	0cc, 9 N/2	0cc, 7 N/2	0cc, 9 N/2	1cc, 3 N/2
		MgCl^2	$\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})^3$	Eau du Rhône	NaOH	$\text{Ba}(\text{OH})^2$	HCl	SO^4H^2
		4cc, 5 N/200	0cc, 7 N/200	0cc, 5	4cc, 1 N/2	2cc, 5 N/20	0cc, 2 N/200	0cc, 2 N/200

De ces résultats, on peut donc conclure que :

1° Ce sont les ions (H) des acides forts qui ont le plus grand pouvoir de virage.

2° Dans la série des sels neutres à cations alcalins, le pouvoir de virage varie peu avec l'anion ; dans le cas des sels de

potassium, le pouvoir de virage croît avec les anions dans l'ordre suivant : $\text{SCy} < \text{Cl} < \text{SO}_4 < \text{I}$.

3° Dans la série des sels neutres, le pouvoir de virage augmente rapidement avec la valeur du cation : l'extrême sensibilité de la congorubine à l'eau du Rhône est due aux sels alcalino-terreux que renferme cette dernière.

Si le pouvoir de virage de la molécule de NaCl est pris comme unité, celui du chlorure de magnésium est 22 fois plus fort et celui de l'acétate d'aluminium 143 fois plus fort.

Autrement dit, la loi de Schulze-Hardy, établie dans le cas des colloïdes suspensoïdes caractérisés, est encore vérifiée dans son allure générale pour les solutions très diluées de congorubine ; vis-à-vis des électrolytes, ces dernières se comportent exactement comme le ferait un sol de sulfure d'arsenic.

4° Le pouvoir de virage des bases est relativement faible, mais il augmente avec la valence du cation ; le pouvoir de virage de la molécule de baryte est 16 fois plus fort que celui de la soude, lequel est 4 fois plus faible que celui du chlorure de sodium.

5° La nature des cations influe légèrement sur le pouvoir de virage : les ions des métaux lourds ne se comportent pas comme les alcalino-terreux, et le potassium n'est pas strictement équivalent au sodium. Les cations n'interviennent donc pas exclusivement par leur valence : les théories soutenues par WHITNEY et OBER (1) et par J. DUCLAUX (2) ne sont donc pas applicables ici.

L'ensemble de nos résultats est en accord avec ceux d'OSTWALD ; nous pouvons donc confirmer ce que nous annoncions antérieurement, à savoir que la congorubine en solution aqueuse se comporte comme un colloïde suspensoïde vis-à-vis des électrolytes ; aux doses étudiées ci-dessus, ces derniers provoquent des effets d'agglutination qui se traduisent par une augmentation de l'absorption moyenne et par une variation générale dans la couleur des solutions.

ACTION DES ÉLECTROLYTES AUX DOSES INFÉRIEURES A CELLES QUI ENTRAÎNENT LE VIRAGE (3). — 1° *Cas du chlorure de sodium*. — Nous avons constaté que si l'on ajoute à des solutions de congorubine dans l'eau distillée bouillie, des quantités de chlorure de sodium suffisamment faibles pour que le virage

(1) *Journ. Americ. Chem. Society*, 1901, 23, 842.

(2) Cf. Taylor, « *Chemistry of Colloids* », New-York, 3^e éd., 1915, p. 109.

(3) L. Meunier et M. Lesbre, *C. R.*, 1931, t. 192, p. 840.

au bleu n'apparaisse pas avec le temps, les liqueurs ainsi obtenues sont plus résistantes à l'action massive du sel que les solutions de congorubine dans l'eau pure, autrement dit les doses faibles de NaCl exercent une autoprotection vis-à-vis des doses massives. Les expériences suivantes le prouvent :

On a préparé, à partir d'une solution B de congorubine à 0,1 0/00 les 5 liqueurs suivantes :

Solution B ₀ :	25 cc.	Solution B +	25 cc.	eau distillée.
— B ₁ :	—	—	+	— NaCl à N/350.
— B ₂ :	—	—	+	— N/166.
— B ₃ :	—	—	+	— N/83.
— B ₄ :	—	—	+	— N/40.

Après agitation, on a laissé reposer 4 heures et on n'a constaté aucun virage. On ajoute alors :

à B ₀ :	50 cc.	d'une solution de NaCl	N/5.
B ₁ :	(50 — 0,35 cc.)	—	—
B ₂ :	(50 — 0,75 cc.)	—	—
B ₃ :	(50 — 1,5 cc.)	—	—
B ₄ :	(50 — 4 cc.)	—	—

Dans ces conditions, après avoir complété à 50 cc. avec de l'eau, les teneurs en NaCl des cinq liqueurs sont égales.

Nous avons alors déterminé au photocolorimètre, les temps que mettent les cinq solutions pour atteindre l'absorption moyenne maxima, qui caractérise la fin du virage, laquelle précède immédiatement la période de floculation. Voici les résultats trouvés :

Liqueurs	Durées évolutives
B ₀	14 heures (vitesse maxima)
B ₁	18 — —
B ₂	20 — —
B ₃	21 — (vitesse minima)
B ₄	17 — —

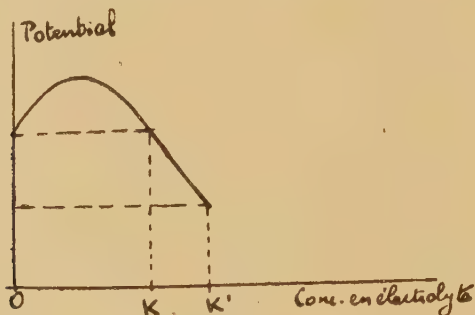
Il résulte de ces chiffres que, dans les conditions expérimentales mises en jeu, c'est la liqueur B₃ qui était la mieux protégée (25 cc. de solution B + 25 cc. de NaCl N/83 et 4 heures de contact).

Il convient de rapprocher ces résultats des remarquables expériences effectuées par M. BOUTARIC et Mlle PERREAU (1) sur les suspensions de gomme gutte, de résine-mastic, ainsi que sur les sols de sulfure d'arsenic, et dans lesquelles ils avaient observé, dès 1925, des phénomènes de protection par des doses minimales d'électrolytes.

Comment expliquer ces phénomènes ?

D'après BOUTARIC (2), la considération de la charge électrique, telle qu'elle a été développée par KRUYT (3), ne saurait rendre compte de tous les phénomènes liés à la stabilité des suspensions et des sols colloïdaux.

Reprenant les conceptions anciennes de POWIS (4), KRUYT, en étudiant l'influence des électrolytes sur le potentiel de la couche double des particules, constata que de petites quan-



tités d'un sel de potassium, par exemple, déterminaient d'abord une augmentation de valeur de ce potentiel, puis, la concentration du sel croissant, le potentiel atteignait un maximum pour décroître ensuite et atteindre une valeur critique K', à laquelle se produisait la coagulation.

Pour toutes les concentrations en électrolyte inférieures à K, la stabilité du sol est supérieure à celle de la dispersion dans l'eau pure. Pour les concentrations comprises entre K et K' en électrolyte, le sol est moins stable que le sol dans l'eau pure.

BOUTARIC admet bien que, lorsque les micelles adsorbent en dose massive des ions dont la charge est opposée à celle qu'elles possèdent, il peut en résulter une diminution des

(1) *Rev. Gén. des Colloïdes*, 1925, t. 19, p. 129-167 ; *C. R.*, 1928, 186, 692.

(2) *Rev. Gén. des Colloïdes*, 1929, t. 23, p. 49.

(3) *Rev. Gén. des Colloïdes*, 1928, t. 22, p. 118.

(4) *Zeits. f. Phys. Chem.*, 1915, t. 89, p. 91.

forces répulsives et par conséquent une tendance à l'agglutination des micelles. Mais, lorsque celles-ci sont en présence de traces d'électrolytes, les quelques ions qu'elles fixent ne modifient pas sensiblement la charge, ces ions peuvent alors pénétrer lentement à l'intérieur de l'édifice micellaire en le modifiant et en lui donnant une structure différente correspondant en général à une plus grande stabilité.

D'après nos essais, nous avons pu nous rendre compte que, vis-à-vis du degré de dispersion de la congorubine dans l'eau pure, l'addition de petites quantités de chlorure de sodium déterminait une peptisation, c'est-à-dire une augmentation du degré de dispersion du colorant.

Les expériences suivantes le prouvent :

Nous partons de la solution B de congorubine à 0,1 0/00 qui nous a servi dans nos expériences précédentes : nous préparons les liqueurs suivantes :

B₀ : 25^{cc} solution B + 75^{cc} eau distillée

B₁ : » » + 50^{cc} NaCl $\frac{N}{500}$, q. s. à 100^{cc}

B₂ : » » + » $\frac{N}{250}$, »

B₃ : » » + » $\frac{N}{100}$, »

B₄ : » » + » $\frac{N}{50}$, »

B₅ : » » + » $\frac{N}{20}$, »

B₆ : » » + » $\frac{N}{10}$, »

B₇ : » » + » $\frac{N}{4}$, »

Toutes ces solutions sont faites avec la même eau, fraîchement distillée.

Les solutions salines sont toutes préparées par dilution d'une liqueur normale, et les mélanges sont effectués de la même manière.

Nous laissons évoluer les liqueurs à 25°, et nous mesurons au photolorimètre l'absorption dans les radiations bleue et orangée :

1° au bout d'une heure,

2° au bout de 24 heures

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU XXII

Liqueurs	Teneur en NaCl (en millimolécules)	Age (heures)	TRANSMISSIONS dans le	
			Bleu	Orangé
B ₀	0	1 h.	49	69
		24 h.	49	70
B ₁	0,1	1 h.	49,5	69,5
		24 h.	50	70,5
B ₂	0,2	1 h.	50,5	71,5
		24 h.	52,5	73,5
B ₃	0,5	1 h.	51	74,5
		24 h.	53 } minimum d'absorption	76,5 } minimum d'absorption
B ₄	1,0	1 h.	50	71,5
		24 h.	50,5	72,5
B ₅	2,5	1 h.	49,5	70
		24 h.	49,5	70
B ₆	5,0	1 h.	49	69,5
		24 h.	49	69
B ₇	12,5	1 h. 24 h.	floculée	

La légère diminution de l'absorption du témoin dans le rouge après 24 heures doit être attribuée d'après nos expériences à un début de mûrissement des solutions de congo-

rubine à 25° et dans le pyrex : à l'abri de l'air, ces solutions évoluent exactement comme les solutions cinq fois plus concentrées de rouge Congo.

On voit que, dans les conditions des expériences précédentes, les doses de chlorure de sodium inférieures à celle de la liqueur B₅ peptisent nettement la solution de congorubine à 0 gr. 025 0/00. L'effet peptisant est maximum à la dose de 0,5 milli-molécule de NaCl. Il faut atteindre la dose de 12,5 milli-molécules pour voir apparaître en une heure le virage précurseur de la floculation. Suivant les concentrations, le chlorure de sodium est donc capable d'exercer sur les solutions de congorubine deux influences diamétralement opposées : jusqu'à 2,5 milli-molécules environ dans le cas étudié, il joue un rôle peptisant, anti-coagulant, tandis qu'à la dose de 12,5 milli-molécules, il provoque le virage classique résultant de son action agglutinante. Mais entre ces deux concentrations-types, il existe une zone moyenne, où l'électrolyte exerce sur la solution de colorant substantif une action sensiblement nulle ; on peut dire que la congorubine est indifférente à ces doses de NaCl, ou encore que le chlorure de sodium est passif à l'égard du colorant.

La courbe ci-dessous, qui a été établie pour la transmission dans l'orangé après 24 heures, fait bien ressortir ce fait.

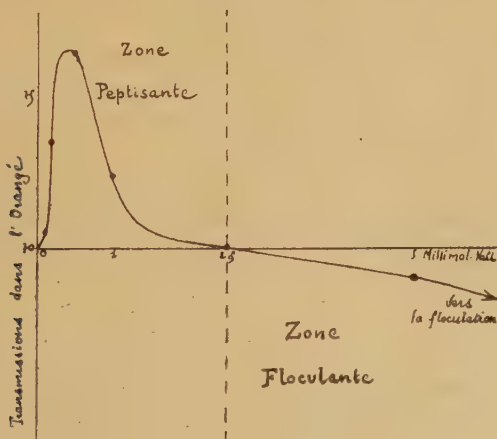


FIG. IX

Le graphique montre qu'à la dose de 2,5 millimol. 0/0, le chlorure de sodium n'exerce aucune action, ni peptisante, ni coagulante, sur la solution de congorubine à 0 gr. 025 0/00.

De fait, nous avons pu constater qu'une telle liqueur évoluait d'une façon absolument identique à la solution témoin.

Nous avons expérimenté d'autres sels neutres, parmi lesquels KCl , SO^+Na^+ , SO^+K^+ : leur action sur les solutions étendues de congorubine est absolument comparable à celle du chlorure de sodium. Les sulfates ne se comportent pas exactement comme les chlorures ; si nous avons obtenu pour KCl une courbe représentative sensiblement superposable à la courbe ci-dessus, par contre nous avons trouvé avec les deux sulfates alcalins une zone de peptisation plus étendue (jusqu'à 6,5 millimol, 100 cc.) et un maximum peptisant plus élevé que dans le cas des chlorures.

C'est dans cet effet peptisant des doses minimales de sels neutres que réside la cause des phénomènes de protection signalés plus haut : en reprenant les expériences rapportées à ce sujet, nous avons vérifié que dans chacun des cas d'auto-protection, les liqueurs protégées par la première addition de sel, étaient peptisées nettement par rapport au témoin ; en particulier, le maximum de protection correspond très sensiblement au maximum de peptisation représenté sur la courbe ci-dessus.

Nous avons également obtenu, par des expériences analogues effectuées sur le rouge Congo, des résultats de protection très caractéristiques, correspondant aussi à l'action peptisante des petites quantités de sels neutres, action que nous avions antérieurement mise en évidence (chapitre III : Influence des électrolytes). Nous avons donc fourni la preuve du mécanisme de cette immunisation des solutions colloïdales par des traces d'électrolytes.

Il est curieux de constater que, dans nos expériences, les solutions très diluées de congorubine ou de rouge Congo se comportent, en somme, comme des sols concentrés, à caractère colloïdal très accusé, de trisulfure d'arsenic par exemple.

2° *Cas de la soude.* — La dose de soude nécessaire pour produire le virage de la congorubine étant beaucoup plus massive que celle qui correspond au chlorure de sodium, il y avait lieu de prévoir que la zone de peptisation serait plus étendue.

La soude très étendue détermine, dans les solutions diluées de congorubine, un changement de coloration très apparent : les liqueurs alcalines sont nettement virées au jaune pour des pH peu supérieurs à 8, alors que le virage normal au bleu n'apparaît qu'aux très fortes alcalinités ($pH > 12$). Wo.

OSTWALD (1) et HANTZSCH (2) ont démontré par leurs travaux sur le rouge Congo, que le premier virage au jaune de ce colorant correspondait à une augmentation du degré de dispersion, tandis que le virage ultérieur au rouge framboise produit par de plus fortes concentrations alcalines, signifiait une diminution du degré de dispersion et était précurseur de la floculation. Il en est de même de la congorubine ; dans les deux cas, comme l'a fait justement remarquer K. VOIGT (3), la règle de dispersion d'OSTWALD paraît être en défaut.

Nous avons tracé les courbes de couleur d'une solution de congorubine virée au jaune par un volume égal de soude N/500, ainsi que d'une solution non virée de même concentration (figure X). Nous avons pu nous rendre compte que, sous l'action de la soude étendue, la nuance se déplaçait en réalité vers le rouge, passant d'un rouge violacé à un rouge pur ; comme la transmission dans le violet-bleu diminue, la solution virée paraît plus jaune à l'œil, mais ce n'est là qu'une apparence. Là encore, une augmentation du degré de dispersion se traduit par un rougissement prononcé de la nuance.

Nous avons préparé, dans des conditions identiques, toute une série de liqueurs d'alcalinités croissantes, à partir d'une solution B à 0 gr. 05 0/00 de congorubine :

Liquueur	B ₀	:	50 ^{cc}	solution B	+	50 ^{cc}	eau distillée.
—	B ₁	:	—	—	+	—	NaOH N/10.000.
—	B ₂	:	—	—	+	—	N/1.000.
—	B ₃	:	—	—	+	—	N/500.
—	B ₄	:	—	—	+	—	N/250.
—	B ₅	:	—	—	+	—	N/100.
—	B ₆	:	—	—	+	—	N/50.
—	B ₇	:	—	—	+	—	N/10.
—	B ₈	:	—	—	+	—	N/5.
—	B ₉	:	—	—	+	—	N/2.
—	B ₁₀	:	—	—	+	—	N.

Nous avons laissé évoluer ces liqueurs 16 heures à 25° dans du pyrex, et nous avons mesuré l'absorption dans les radiations orangée et rouge, où la peptisation se traduit d'une façon plus évidente. Voici les chiffres trouvés :

(1) *Kolloïd. Chem. Beihefte*, 1911, 2, 102.

(2) *Berichte*, 1915, 48, 158.

(3) *Koll. Zeits.*, 1914, 15, 84.

TABLEAU XXIII

Liqueurs	Teneur en NaOH (millimol.)	TRANSMISSIONS dans	
		Orangé	Rouge
B ₀	0	69,5	74,5
B ₁	0,005	83	87
B ₂	0,05	87	91
B ₃	0,1	88,5	92,5
B ₄	0,2	90	94
B ₅	0,5	92	96
B ₆	1,0	94	97,5
B ₇	5,0	95	98
B ₈	10	93	97
B ₉	25	83	86
B ₁₀	50	floculée	

Comme nous l'avions observé sur les autres colorants substantifs, la soude jouit ici d'un pouvoir dispersant qui dépasse de loin celui des autres électrolytes alcalins : même à la dose infinitésimale de 0,005 millimol. 0/0, la soude accroît dans des proportions considérables le degré de dispersion des solutions de congorubine à 0' gr. 025 0/00. La zone peptisante s'étend jusqu'à la dose de 30 milli-molécules, le maximum de l'effet peptisant correspondant à une teneur approximative de 5 millimol. 0/0.

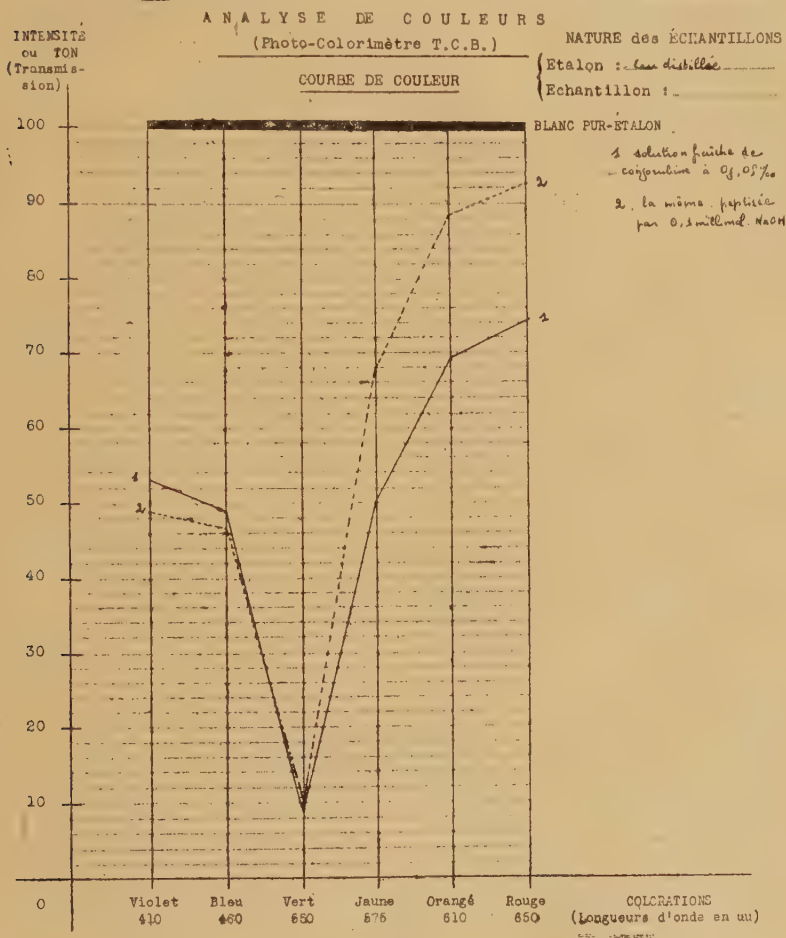
Le pouvoir peptisant des sels à réaction alcaline tels que le carbonate, l'acétate, le citrate, le borate de sodium, est intermédiaire entre celui de la soude et celui des sels neutres.

Nous avons fait des essais de protection par la soude vis-à-vis des doses massives de sels neutres. Nous avons pu insensibiliser presque totalement la congorubine à l'égard de NaCl et de KCl : avec une dose de soude protégeante égale à N/10, ces deux électrolytes étant ajoutés à doses précipitantes, nous avons réussi à supprimer le virage au bleu et partant la floculation ultérieure du colorant. Les anions (OH) produisent donc une véritable stabilisation des solutions micellaires

de congorubine, grâce à l'électronégativité accentuée de ce colorant ; l'équilibre électrostatique de ces liqueurs stabilisées est tel qu'il faut faire agir un potentiel positif très élevé pour le détruire.

CHAIRE DE CHIMIE INDUSTRIELLE
de l'UNIVERSITÉ de LYON

Date _____
Observateur : M. _____



En résumé, nous avons établi que la congorubine qui est extrêmement sensible à l'action précipitante des électrolytes, peut aussi être dispersée par ces mêmes électrolytes pris à faible dose ; les sels neutres eux-mêmes, bien que jouissant d'un fort pouvoir coagulant dans les conditions normales, peu-

vent, à l'état de traces, peptiser les solutions de congorubine. C'est à cette action dispersante qu'on doit attribuer dans tous les cas les phénomènes de protection ou d'autoprotection observés quand on ajoute l'électrolyte en deux temps.

POLYDISPERSION DES SOLUTIONS BLEUES DE CONGORUBINE. — De ce qui précède, il résulte que les solutions bleues de congorubine constituent des systèmes polydispersés, capables de modifier leur état de dispersion sous l'influence de facteurs appropriés. Dans son travail déjà cité, OSTWALD constate que les solutions virées au bleu par des doses moyennes d'électrolytes, contiennent encore des particules rouges finement dispersées : s'il n'y a pas un grand excès de sel précipitant, la liqueur surnageant le précipité apparaît rouge après dépôt de ce dernier, de sorte qu'il est possible de fractionner le virage total. D'autre part, OSTWALD étudie la réversibilité du virage : il observe que si l'on dilue suffisamment une liqueur virée par un grand excès d'électrolyte, on voit réapparaître peu à peu la coloration rouge primitive ; de plus, si l'on soumet à l'ultrafiltration des solutions virées par un sel ou par un acide, les eaux de lavage du précipité retenu par le filtre sont rouges. L'action de masse de l'eau se traduit donc par une dépolymérisation des micelles de congorubine.

Nous avons étudié la constitution des solutions bleues virées par un grand excès d'électrolyte. Pour cela, nous avons effectué les expériences suivantes :

1° Nous avons dialysé dans des tubes en parchemin Schleicher-Schull, des solutions à 0 gr. 1 0/0 virées au bleu par un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorure de sodium, en grand excès par rapport à la quantité théorique correspondant au virage immédiat. Au bout de 24 heures à 35°, le liquide extérieur apparaissait coloré en rouge vif. Nous avons effectué un essai identique sur le rouge Congo et nous n'avons obtenu aucun résultat dans le même laps de temps. Ceci indique que les solutions bleues acides de congorubine peuvent être beaucoup plus facilement désagrégées par l'eau pure extérieure que les sols d'acide libre du rouge Congo.

La diffusion dans les gelées de gélatine donne des résultats du même ordre.

2° Nous avons agité des solutions bleues de congorubine, acides ou salines, avec de l'alcool isoamylique strictement neutre : nous réalisions ainsi une pseudo-adsorption de surface

d'autant plus intense que le liquide était plus émulsionné. Dans la plupart des cas, nous avons observé une décoloration partielle ou totale de la solution colorante, le colorant étant fortement adsorbé, d'abord à la surface des particules émulsionnées, puis à la surface de séparation solution-alcool, sous forme de gel bleu ; nous avons toujours constaté le fait essentiel suivant : l'alcool était teint, dans toute sa masse, en rouge vif.

3") Nous avons teint des fibres diverses, coton, laine, soie visqueuse, dans des solutions virées au bleu par des doses différentes d'acides ou de sels. Nous avons fait les observations suivantes :

a) la laine tire davantage en solutions acides qu'en solutions salines, toutes choses égales d'ailleurs. Le colorant monte mieux en bain salin sur le coton et la visqueuse.

b) les sels d'aluminium et les électrolytes alcalino-terreux donnent, principalement sur le coton, des nuances plus corsees et plus bleues que les électrolytes alcalins.

c) deux bains de constitution différente, mais donnant au photocolorimètre deux courbes d'absorption sensiblement identiques, ne donnent jamais la même nuance sur fibre.

d) les fibres sortant des bains épuisés sont *colorées* en bleu mais *teintes* en rouge violacé ; la teinture en bleu, en présence de fortes doses d'acide, n'est qu'une adsorption purement superficielle, car si par frottement ou lavage on enlève le dépôt externe, la fibre apparaît teinte en rouge.

e) le processus de la teinture du coton et de la visqueuse dans les solutions bleues de congorubine est mis en évidence par le fait suivant : nous avons pu épuiser complètement un bain bleu par 3 teintures successives pour le coton, et 2 seulement pour la visqueuse, et dans les deux cas nous avons obtenu une teinture continue en rouge, la coloration bleue du bain diminuant progressivement avec le temps. Ceci nous permet d'esquisser une théorie de la teinture substantive dans ce cas particulier :

Toute solution bleue, même virée bien au delà du point de virage, représente un équilibre dynamique entre micelles bleues polymérisées et particules rouges à l'état moléculaire ; seules, ces dernières sont aptes à teindre les fibres textiles, et l'intervention d'un agent quelconque susceptible d'être teint par les fines particules fera rétrograder la polymérisation et

déplacera progressivement l'équilibre en faveur des particules simples.

f) La température exerce une influence considérable sur le processus de teinture des fibres ; le froid prolongé provoque une polymérisation intense des bains, se traduisant par une augmentation d'absorption et par un bleuissement accentué de la couleur ; dans ces conditions, les fibres se teignent par adsorption en bleu, mais lâchent beaucoup plus au lavage et au frottement que les flottes teintées à la température ordinaire. A chaud, au contraire, les fibres tirent beaucoup mieux qu'à 25° : la dépolymérisation est alors très prononcée, puisqu'on n'obtient que des teintures en rouge vif, quelle que soit la composition du bain primitif. C'est à 60° environ que le coton et la viscose tirent au maximum, tandis que sur la laine, il faut atteindre l'ébullition pour obtenir le maximum d'effet du colorant ; il est à remarquer que la laine épuise complètement à 100° les bains de congorubine, ce que ne fait pas le coton ni la viscose.

g) Nous avons cherché à différencier parmi les solutions bleues celles qui sont virées par les acides de celles qui sont virées par les bases ou les sels ; la différence des spectres d'absorption de ces solutions évoluées laisse en effet supposer une différence de constitution : les solutions acides doivent renfermer une certaine proportion d'acide libre de la congorubine. On sait qu'une solution fortement acide de rouge congo est un sol nettement colloïdal, laissant déposer à la longue un hydrogel bleu caractéristique, et n'ayant plus aucune affinité substantive pour les fibres cellulosiques.

Il n'en est pas de même pour la congorubine, puisque, comme nous l'avons relaté plus haut, en employant des doses acides bien supérieures à la quantité théorique correspondant à la mise en liberté de l'acide total, nous avons pu déceler dans ces solutions bleues l'existence de particules rouges finement dispersées, parfaitement aptes à la teinture des textiles. Il faut donc admettre que les acides minéraux ne déplacent que partiellement et en infime proportion, l'acide libre de la congorubine, conformément à la réaction équilibrée :



Cette réversibilité est due au fait que l'acide libre de la congorubine est un acide très fort : il renferme, en effet, dans sa molécule, en plus des groupements électrophores — (SO₃H), un groupement auxochrome acide — (OH), au lieu des deux

groupes aminogènes (—NH^2) basiques que contient la molécule d'acide libre du rouge congo.

La colloïdité de l'acide libre de la congorubine est mise en évidence par l'expérience suivante : nous avons effectué deux teintures de coton dans deux bains également virés, l'un par l'acide chlorhydrique, l'autre par un sel de calcium. Nous avons obtenu, avec le deuxième bain, une teinture plus corsée et plus solide que celle du premier bain. Ce fait semble indiquer que les micelles d'acide libre sont moins aptes à la teinture, parce que plus grossièrement dispersées, que les agrégats contenus dans les solutions virées par des électrolytes à cation polyvalent.

TROISIÈME PARTIE

LA TEINTURE DU COTON PAR LES COLORANTS SUBSTANTIFS

Après avoir étudié les propriétés colloïdales des solutions de colorants substantifs, nous avons abordé le problème de la teinture substantive du coton, en vue de rechercher s'il n'existerait pas un rapport nettement défini entre les constantes physico-chimiques de ces solutions et leur affinité vis-à-vis des fibres cellulosiques. Afin de réduire au minimum la complexité du problème posé, nous avons séparé les divers facteurs qui régissent le phénomène ; c'est ainsi que nous avons été amené successivement à étudier l'influence du temps, de la concentration saline, de l'eau de lévigation, et de la température.

CHAPITRE PREMIER

LA TEINTURE A FROID, SANS ÉLECTROLYTE

Nous nous sommes rendu compte que c'est à basse température qu'on peut suivre de plus près le processus de la fixation du colorant sur la fibre. La plupart des auteurs se sont placés dans les conditions de la pratique industrielle, c'est-à-dire à température élevée ; aussi n'avons-nous trouvé dans la littérature scientifique aucune référence importante sur la teinture substantive à froid.

Seul, Ed.-Justin Mueller (1), dans sa thèse de doctorat intitulée « Les phénomènes de teinture », signale que la température n'est pas absolument indispensable à la teinture, et qu'elle peut être remplacée, au moins partiellement, par un temps de contact plus ou moins long.

Notre but étant d'étudier le processus même de la montée du colorant sur la fibre, nous avons utilisé notre méthode photocolorimétrique de la façon suivante : d'une part, nous déterminions l'état colorimétrique du bain à intervalles réguliers, au fur et à mesure de la teinture ; d'autre part, nous soumettions à l'examen colorimétrique en lumière réfléchie les tissus correspondant aux diverses phases de l'opération. Comme matières premières, nous avons employé le coton écri débouilli au carbonate de sodium, et nous avons opéré des teintures dans des solutions de rouge Congo ou de bleu diamine 2 B rigoureusement purs.

Notre mode opératoire était le suivant :

Les pièces de tissu, d'un poids uniforme de 5 gr., ont été immergées en plusieurs morceaux dans des liqueurs colorantes de concentrations diverses, et dont le volume correspon-

(1) *Thèse*, Toulouse, éd. Stoffel, 1929, p. 258.

daît à vingt fois le poids de la fibre pour les solutions les plus concentrées, et à soixante fois le poids de la fibre pour les solutions les plus diluées. Nous avons laissé la teinture se poursuivre pendant des temps variables, à la température de 25°, maintenue constante au thermostat, en menant les tissus de temps à autre. Au cours de la teinture, nous prélevions des prises d'essai pour l'examen colorimétrique du bain. Le volume de liqueur soustraite était uniformément 10 cm³. Simultanément, nous prélevions des échantillons du tissu teint, d'un poids, calculé au préalable, équivalent au poids de colorant soustrait au bain dans la prise d'essai. De cette façon, le rapport

Poids de colorant restant dans le bain

Poids de fibre à teindre

restait rigoureusement constant au cours de la teinture.

L'exiguité du peigne support pour les mesures photocolorimétriques (dimensions 2 cm. 5 × 5 cm. 5.) permettait un tel découpage des pièces. Pour avoir une présentation impeccable des échantillons, nous avons arrêté finalement notre choix sur la satinette qui, par sa texture très serrée, nous a paru préférable au calicot, d'abord employé dans ce but.

Les eaux-mères étaient soigneusement recueillies, puis les tissus étaient séchés à 25°.

Pour les teintures claires, nous choisissions un blanc pur (plâtre ou sulfate de baryum) comme étalon de référence. Pour les teintures foncées, nous avons reconnu l'avantage d'un étalon gris neutre, dont la courbe représentative de couleur, relative au plâtre, est une droite parallèle à l'axe des longueurs d'onde et d'ordonnée 50. Il est ainsi inutile de diaphragmer l'étalon au moment de sa comparaison avec l'échantillon.

Notre méthode colorimétrique nous a permis aussi de doser la quantité de colorant restant dans le bain après la teinture, d'après le procédé mis au point dans un chapitre précédent. Par simple différence, nous en déduisons la quantité de matière colorante montée sur la fibre. La comparaison entre les chiffres donnés par ce dosage et la couleur des tissus teints nous conduit à admettre que lorsque la teinte est plus foncée et qu'il y a moins de matière colorante fixée la teinture est plus superficielle, le colorant ayant moins pénétré la substance de la fibre. Selon nous, cette mauvaise pénétration serait liée à la dispersion particulière de la matière colorante en solution ; il est certain que les particules fines s'insinuent plus facilement entre les cristallites de cellulose que les micelles à

dimensions plus grosses, lesquelles sont plus sensibles à l'adsorption superficielle. L'état de dispersion du bain ne pourrait-il pas se modifier au cours de la teinture ?

L'état colorimétrique du bain et son évolution au fur et à mesure de l'épuisement nous renseigneront à ce sujet.

Nos résultats sont très différents, suivant qu'on prend des solutions diluées ou concentrées.

I. CAS DES SOLUTIONS DILUÉES. — Nos résultats sont consignés dans les tableaux ci-dessous et qui se rapportent, les trois premiers, au rouge Congo et les deux derniers, au bleu diamine 2 B.

La concentration maxima envisagée est 0,0003 N (tableau III, rouge congo).

L'allure de la fixation est représentée dans les figures XI et XII, qui montrent, d'une part, les proportions de colorant fixé en fonction du temps, et, d'autre part, les variations du ton moyen du tissu teint, respectivement pour le rouge congo et le bleu diamine 2B.

L'examen des résultats obtenus, inscrits dans les tableaux et traduits par les courbes ci-dessus, montre que la teinture à froid, en solutions très diluées, est essentiellement un phénomène d'adsorption.

Au fur et à mesure que le bain s'éclaircit et s'épuise, la couleur de la fibre teinte fonce, et il y a un rapport sensiblement constant, au cours de la teinture, entre la quantité de matière colorante fixée, d'une part, et l'état colorimétrique, ou le « ton moyen », de la fibre, d'autre part. Dans les cinq teintures étudiées, la montée du colorant se fait très rapidement au début (2 à 6 heures), puis elle se ralentit progressivement, et, au bout d'un temps variable, on arrive à l'équilibre d'adsorption. La durée de la teinture croît avec la concentration du bain initial: la limite de fixation est atteinte au bout de 48 heures dans un bain de rouge congo à 0,000075 N, et au bout de 120 heures seulement dans une solution identique à 0,0003 N ; la différence est du même ordre pour le bleu diamine 2B. Cependant, la proportion de matière colorante fixée augmente avec la dilution d'une façon sensible ; à ce propos, il convient de rappeler que l'adsorption se manifeste en général dans des milieux très dilués ; des traces infinitésimales de matière colorante, absolument imperceptibles à l'œil, peuvent être décelées par adsorption.

Appleyard et Walker, en particulier, ont établi que, pour une concentration de 10^{-6} d'acide picrique, il y a adsorption de

99,5 0/0 de la matière colorante, tandis qu'il n'y en a que 10 0/0 environ pour une concentration de 1 0/0.

Il est également intéressant de noter que, durant les premières heures de l'opération, l'épuisement du bain est relativement moins considérable dans les teintures les plus concentrées.

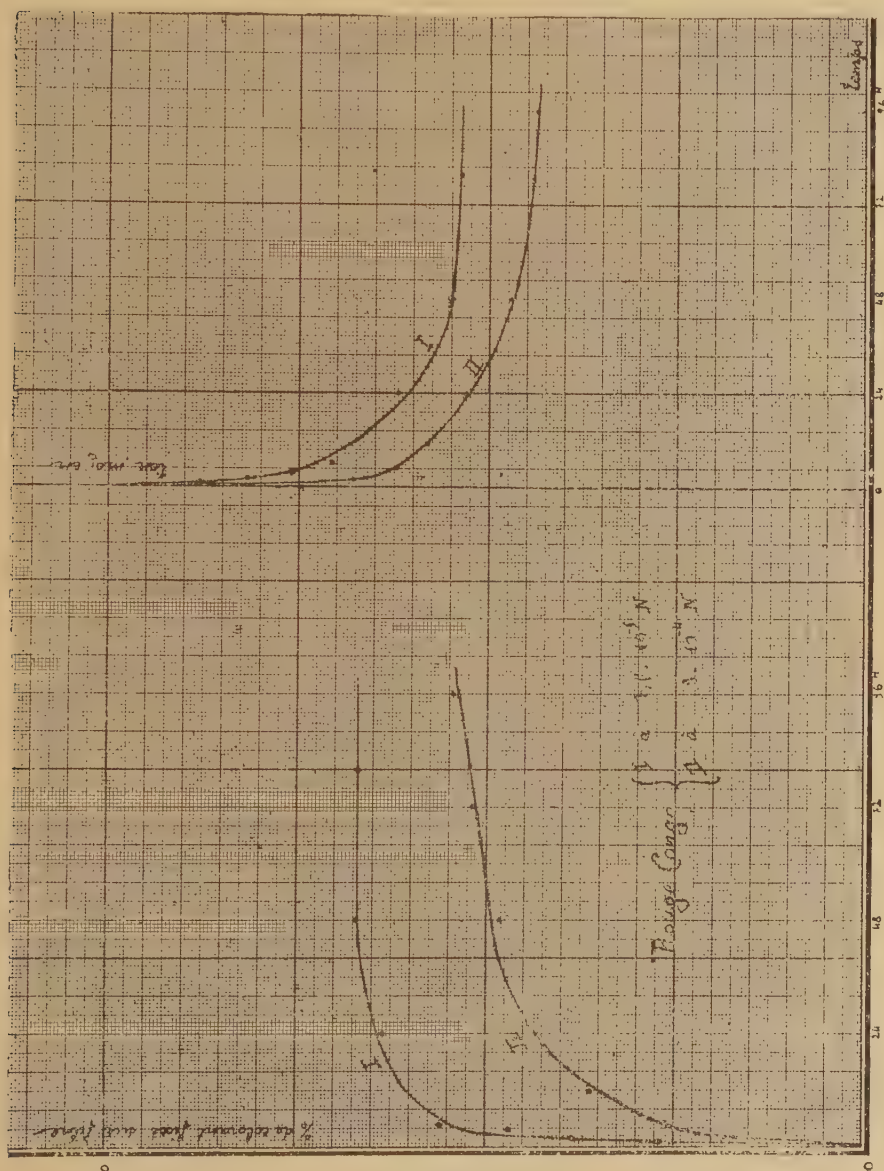


FIG. XI

L'aplatissement des courbes de la figure XI traduit bien ce double phénomène.

Une autre constatation s'impose : toutes choses égales d'ailleurs, la concentration du bain à l'équilibre est plus faible pour

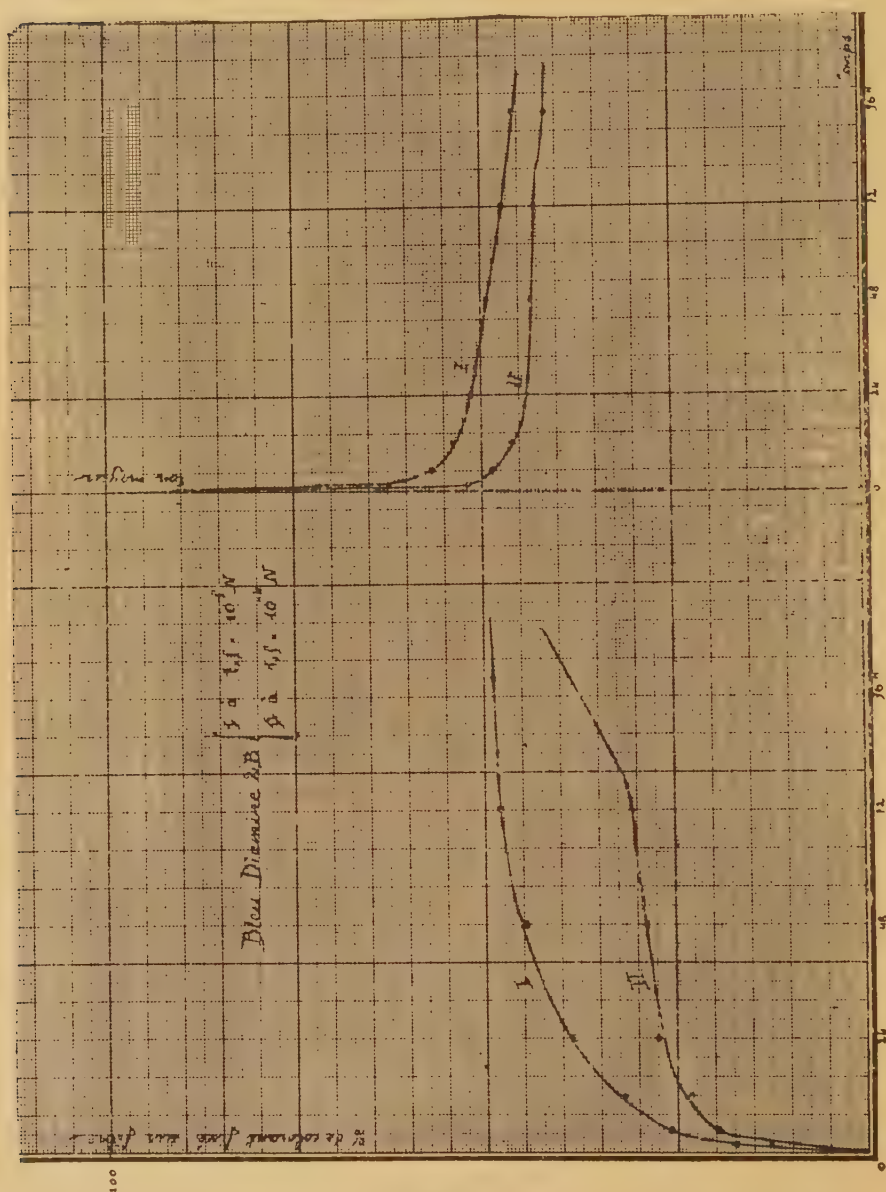


FIG. XII

POIDS des ÉCHANTILLONS		NATURE CONCENTRAT. VOLUME de la SOLUT. COLOR.		TEMPS (heures)	ÉTAT COLORIMÉTRIQUE DU BAIN						CONCENTRAT. DU BAIN EN COLORANT		RAP. DU COLOR. FIXE AU COLOR. TOTAL	ÉTAT COLORIMÉTRIQUE DU TISSU						
					Intensités transmises dans les radiations									Intensités réfléchies dans les radiations						
					Viol.	Bleue	Verte	Jaune	Oran.	Rouge				Viol.	Bleue	Verte	Jaune	Oran.	Rouge	
5 grammes		Rouge Congo : 0,000075 N (Solution à 0,0502 %) 300 cm ³		0	53,5	41	46	81	92	94	0,050 %	0	100	100	100	100	100	100	100	100
				1	61,5	49,5	57,5	84,5	92,5	94,5	0,036	0,27	91,5	87	72	84,5	97,5	99,5	99,5	
				2	67	55	63	86	94	95,5	0,031	0,38	83,5	79,5	64	75,5	95	99,5	99,5	
				4	71	60	66	87	94,5	95,5	0,026	0,47	74,5	71	57,5	68	93,5	99	99	
				6	75	65	70	87	95	96	0,022	0,56	65	61	48	59	92,5	99	99	
				24	78	70	76	87	95	96	0,019	0,63	53	49,5	39	47	91,5	99	99	
				48	79	74	77	87,5	95	96	0,0165	0,67	43	37,5	32	38	91	98	98	
				80	79,5	74	77	87,5	95	96	0,0165	0,67	42,5	36	32	37	91	98	98	

TABLEAU XXIV

Observation. — L'étalon de référence employé pour les tissus teints était le tissu non teint.

I OIDS des ÉCHANTILLONS	NATURE CONCENTRAT. VOLUME de la SOLUT. COLOR.	TEMPS (heures)	ÉTAT COLORIMÉTRIQUE DU BAIN					CONCENTRATION DU BAIN EN COLORANT.	RAP. DU COLOR. FIXE AU COLOR. TOTAL	ÉTAT COLORIMÉTRIQUE DU TISSU						
			Intensités transmises dans les radiations							Intensités réfléchies dans les radiations						
			Viol.	Bleue	Verte	Jaune	Oran.			Rouge	Viol.	Bleue	Verte	Jaune	Oran.	Rouge
5 grammes	Rouge Congo : 0,00015 N (Solution à 0,1044 %) 300 cm ³	0	24,5	16	20,5	52	85,5	90	0,104 %	0	100	100	100	100	100	
		1	32	23,5	30,5	63	87,5	92	0,085	0,18	81,5	65	74,5	96,5	99,5	
		2	41,5	30	37,5	68,5	88,5	92,5	0,069	0,34	64	58,5	59,5	95	99	
		5	49,5	39,5	43,5	76	91	93	0,055	0,47	51	45	40,5	94	98	
		12	50,5	41	45,5	77,5	91,5	93,5	0,053	0,49	49,5	44	39	45	93,5	98
		24	51,5	42,5	46	78	92	93,5	0,052	0,50	48	42,5	38	43,5	93,5	98
		48	53	44,5	49	80,5	92,5	94	0,049	0,53	45,5	39,5	35	40,5	92,5	98
		72	54,5	45,5	51	82	92,5	94	0,044	0,58	41	35	30,5	35,5	91	97,5
	100	55,5	46	52	82,5	93	94,5	0,042	0,60	39	32,5	27,5	33	89,5	97	

TABLEAU XXV

Observation. — L'étalon de référence employé pour les tissus teints était le tissu non teint.

POIDS des ÉCHANTILLONS	NATURE CONCENTRAT. VOLUME de la SOLUT. COLOR.	TEMPS (heures)	ÉTAT COLORIMÉTRIQUE DU BAIN						CONCENTRAT. DU BAIN EN COLORANT %	RAP. DU COLOR. FIXE AU COLOR. TOTAL	ÉTAT COLORIMÉTRIQUE DU TISSU					
			Intensités transmises dans les radiations								Intensités réfléchies dans les radiations					
			Viol.	Bleue	Verte	Jaune	Oran.	Rouge			Viol.	Bleue	Verte	Jaune	Oran.	Rouge
5 grammes	Rouge Congo : 0,0003 N (Solution à 0,2088 %) 300 cm ³	0	7,5	3,5	4,5	33,5	77	80	0,209	0	100	100	100	100	100	
		2	11,5	7,5	9	37	78	82	0,17	0,19	59,5	46	55	94,5	98,5	
		5	15	10	14	40,5	79	83,5	0,155	0,26	50	44	39,5	45	94	98
		12	17,5	12	17	45	80,5	86	0,135	0,36	44,5	37,5	34	40	93,5	98
		24	19,5	14	19	48,5	82,5	87	0,120	0,43	39	33	27	33,5	88,5	96
		48	21,5	16	20	51	83,5	88	0,110	0,48	35,5	30	24,5	31	85,5	94,5
		72	23,5	17,5	22	55	85	89	0,100	0,52	32	28,5	21	28,5	83	93,5
	96	26,5	18	23	57	86	90	0,094	0,55	31	28	20,5	28	82	93	
		120	27	18	23,5	58,5	86,5	90	0,093	0,56	30,5	28	27,5	81,5	93	

TABLEAU XXVI

Observation. — L'étalon de référence employé pour les tissus teints était le tissu non teint.

POIDS DES ÉCHANTILLONS	NATURE CONCENTRAT. VOLUME de la SOLUT. COLOR.	TEMPS (heures)	ÉTAT COLORIMÉTRIQUE DU BAIN						CONCENTRATION DU BAIN EN COLORANT	RAP. DU COLOR. FIXE AU COLOR. TOTAL	ÉTAT COLORIMÉTRIQUE DU TISSU					
			Intensités transmises dans les radiations								Intensités réfléchies dans les radiations					
			Viol.	Bleue	Verte	Jaune	Oran.	Rouge			Viol.	Bleue	Verte	Jaune	Oran.	Rouge
5 grammes	Bleu Diamine 2B à 0,000075 N (Solution à 0,0687 %) 300 cm ³	0	57	62	19	13,5	25,5	43	0,069 %	0	71	69	58,5	53,5	58,5	65
		2	72	65,5	25	17	29	47	0,057	0,176	66,5	65	55	50,5	54	60,5
		5	74	67	28	19	30	48	0,051	0,26	64	62	51,5	48	51	58,5
		12	75	68,5	30	20	31	48,5	0,047	0,32	62	60,5	50	46,5	48,5	57
		24	78	71	34	23	33	49,5	0,042	0,39	60	57,5	46,5	42	44	52,5
		48	80	73	37	25,5	35	51	0,038	0,45	59	55,5	43,5	38	40,5	48
		72	81	74	38	27	36	52	0,036	0,48	57,5	53,5	42	36,5	39	46,5
		100	81	74,5	38	28	36,5	53	0,035	0,49						

TABEAU XXVII

POIDS des ÉCHANTILLONS	NATURE CONCENTRAT. VOLUME de la SOLUT. COLOR.	TEMPS (heures)	ÉTAT COLORIMÉTRIQUE DU BAIN						CONCENTRAT. DU BAIN EN COLORANT	RAP. DU COLOR. FIXE AU COLOR. TOTAL	ÉTAT COLORIMÉTRIQUE DU TISSU					
			Intensités transmises dans les radiations								Intensités réfléchies dans les radiations					
			Viol.	Bleue	Verte	Jaune	Oran.	Rouge			Viol.	Bleue	Verte	Jaune	Oran.	Rouge
5 grammes	Bleu Diamine 2B à 0,00015 N (Solution à 0,1374%) 300 cm ³	0	34,5	33	4,5	3,5	12	26,5	0,137 %	0	62,5	59	47	42,5	47,5	53,5
		2	41	38,5	7,5	6,0	14	29	0,12	0,13	60	57	45	39	42	49,5
		5	45	43	8,5	7,3	15	30	0,11	0,20	58	54,5	43	37	39,5	47
		12	47	44,5	9,5	8,0	16	31	0,105	0,23	55,5	51,5	41	36	38	45
		24	48	46	10	8,5	16,5	32	0,100	0,27	54,5	51	40	35	37	44,5
		48	48,5	46	10,2	8,7	17	32,5	0,098	0,29	54	51	39	34,5	36,5	44
		72	49,5	47	10,5	9,0	17,5	33	0,095	0,31	52,5	50	36	32	34	43,5
		96	54	50,5	11,5	9,7	19	35	0,085	0,38	52	49	35	31,5	33,5	43
		120	56	52	12	10	19,5	36,5	0,080	0,42						

TABLEAU XXVIII

le rouge Congo que pour le bleu diamine (rapport sensiblement égal à $2/3$). Or, comme nous l'avons vu, ce dernier diffuse plus vite que le rouge Congo, c'est dire que son caractère colloïdal est moins accusé : c'est pourquoi il est adsorbé beaucoup moins par la fibre. Au point de vue *teinte de la fibre*, on voit que les facteurs temps et concentration concourent d'une manière égale à sa formation : c'est ainsi que les teintes obtenues en menant, d'un côté, 12 heures dans une solution 3/1000 normale de rouge Congo, et d'un autre côté, 48 heures dans une solution 0,000075 N du même colorant, toutes autres conditions étant identiques sont équivalentes. On peut donc faire varier les proportions relatives de ces deux facteurs, pour obtenir une teinte donnée.

Nous avons déterminé la résistance au frottement des fibres teintes : tandis que les pièces teintes au bleu diamine ne lâchent rien par frottement, celles teintes au rouge Congo lâchent très légèrement, mais seulement à la fin de la teinture. La concentration du bain joue naturellement un rôle dans cette solidité au frottement : aux faibles normalités (0,000075 N, 0,00015 N) la résistance des teintes définitives fut reconnue excellente, tandis que les pièces immergées 3 jours dans un bain à 0,0003 N lâchèrent assez nettement. En adoptant la notation de E. Justin-Mueller, ces teintes « fuligines » résulteraient d'une teinture superficielle où le colorant serait simplement déposé sur la fibre ; malgré la haute dilution des bains, on verrait donc apparaître déjà le phénomène d'apposition.

II. CAS DES SOLUTIONS CONCENTRÉES. — Nous donnons ci-dessous les résultats relatifs aux concentrations suivantes :

a) Rouge Congo : 0,00075 N (tableau XXIX) ; 0,0015 N (tableau XXX).

b) Bleu diamine : 0,00045 N (tableau XXXI) ; 0,0009 N (tableau XXXII).

Comme précédemment, nos essais ont été prolongés jusqu'à l'obtention d'une limite d'adsorption pratiquement constante.

La figure XIII représente les variations du ton moyen de la fibre, teinte en fonction du temps.

D'après les résultats obtenus, le processus de la montée du colorant sur la fibre, dans la teinture directe du coton en bains courts et concentrés, n'est plus du tout le même qu'en bains longs et étendus. L'examen des chiffres consignés dans

les tableaux ci-dessus nous conduit en effet à une interprétation bien différente des conclusions énoncées dans le premier cas. Le phénomène de teinture paraît ici d'une complexité plus grande, et il y a lieu, dans les quatre cas cités ici, et confir-

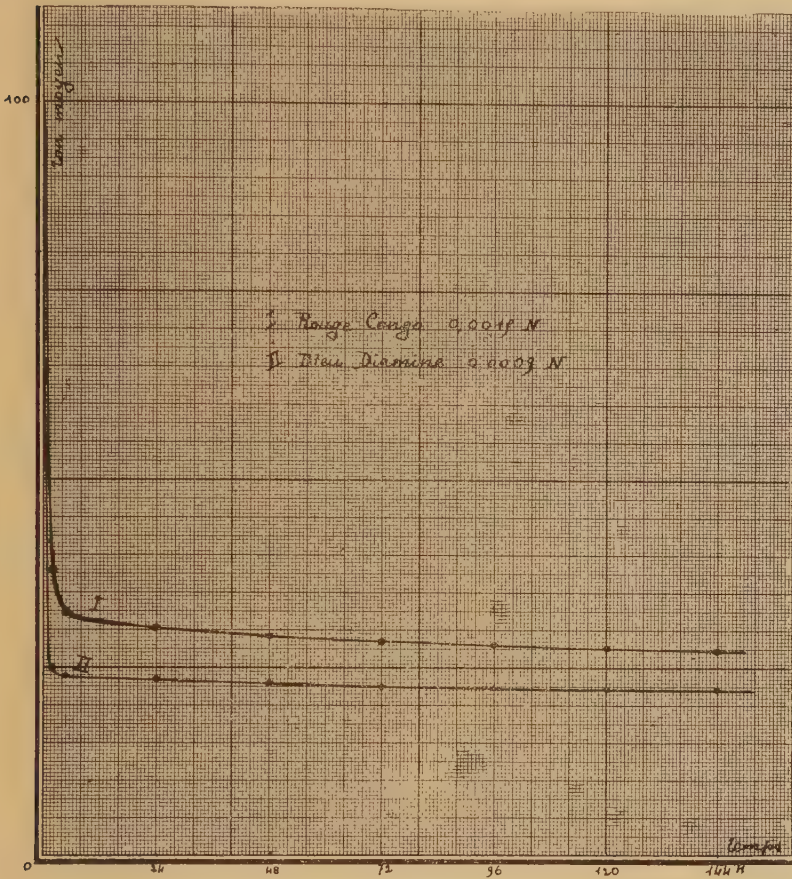


FIG. XIII

més par d'autres essais, de distinguer deux phases nettement séparées :

a) une première phase analogue en tous points à la teinture en solutions diluées, où la teinte de la fibre fonce graduellement au fur et à mesure que le bain s'éclaircit et s'épuise.

b) une deuxième phase, où la teinte de la fibre continue à se parfaire alors que l'état colorimétrique du bain reste stationnaire comme si la limite d'adsorption était atteinte. Et l'on

POIDS des ÉCHANTILLONS	NATURE CONCENTRAT. VOLUME de la SOLUT. COLOR.	TEMPS (heures)	ÉTAT COLORIMÉTRIQUE DU BAIN					ÉTAT COLORIMÉTRIQUE DU TISSU							
			Intensités transmises dans les radiations					Intensités réfléchies dans les radiations							
			Viol.	Bleue	Verte	Jaune	Oran.	Rouge	Viol.	Bleue	Verte	Jaune	Oran.	Rouge	
5 grammes	Rouge Congo : 0,0075 N (Solution à 0,522%) 300 cm ³	0	2,8	0,8	2,4	20,5	66	77,5							
		2	3,5	1,1	2,7	22,5	67	78	46,5	39	35	42	93,5	98	
		5	5,5	1,9	3,9	24	67,5	78,5	40	34,5	28	35	89	96	
		24	5,8	2,1	4,0	27	69	79,5	36	30	26	32	85	94	
		48	6,0	2,4	4,2	30,5	70,5	81	32	27	24	29,5	80	91	
		72	6,3	2,6	4,4	33,5	71,5	83	29	25	23	27,5	75,5	87,5	
		96	6,4	2,6	4,5	35	72	83	26,5	23	21	25	72,5	85	
		120	6,4	2,6	4,4	35,5	72	82,5	24,5	21,5	19	22,5	71	84	

TABEAU XXIX

POIDS des ÉCHANTILLONS	NATURE CONCENTRATION VOLUME de la SOLUT. COLOR.	TEMPS (heures)	ÉTAT COLORIMÉTRIQUE DU BAIN			ÉTAT COLORIMÉTRIQUE DU TISSU								
			Intensités transmises dans les radiations			Intensités réfléchies dans les radiations								
			Jaune	Oran.	Rouge	Viol.	Bleue	Verte	Jaune	Oran.	Rouge			
5 grammes	Rouge Congo : 0,0015 N (Solution à 1,044 gr. %) 100 cm ³	0	7,4	40,5	57,7									
		2	8,5	43	58,5	22,5	19,5	17	21,5	67	78			
		5	9,3	44,5	59	19,5	17	13	18	57	68			
		24	10	46,5	60	17,5	15	12	16	56	66			
		48	10,5	48	61	16	13	11	14,5	55	64			
		72	10,7	49,5	62	14,5	11,5	10,5	13,5	54	63			
		96	11	50,5	62,5	14	11	10	13	53,5	62,5			
		120	11	50	63	13,5	10,5	9,7	12,5	53	62			
		144	10,8	49,5	62	13,5	0,5	9,5	12,5	52	61			
		168	10,7	49	61	13	0,5	9,5	12,5	51,5	60			

TABLEAU XXX

Poids des ÉCHANTILLONS	NATURE CONCENTRAT. VOLUME de la SOLUT ⁿ , COLOR.	TEMPS (heures)	ÉTAT COLORIMÉTRIQUE DU BAIN					ÉTAT COLORIMÉTRIQUE DU TISSU							
			Intensités transmises dans les radiations					Intensités réfléchies dans les radiations							
			Viol.	Bleue	Oran.	Rouge		Viol.	Bleue	Verte	Jaune	Oran.	Rouge		
5 grammes	Bleu Diamine 2 B à 0,00045 N (Solution à 0,4122 gr. %) 150 cm ²	0	12,5	9,8	5,0	13,5									
		2	17	14	5,5	15		45,5	43	29	26,5	29		33	
		4	17,5	14,5	5,7	15,5		43	40	25,5	23	25		31	
		6	18	15,5	5,9	16		41	37,5	22	20,5	23		29	
		24	18,5	15,5	6,3	16		39,5	36	21	20	22,5		29	
		48	18	15	6,3	16		38,5	35	20	18,5	22		29	
		72	17,5	14,5	6,2	16		37,5	34	19	17,5	20,5		28,5	
		96	17	14	6,1	15,5		37	33,5	18,5	16,5	20		28	
		120	16,5	13,5	6,1	15,5		36,5	33	18,5	16,5	20		28	
144	16,5	13,5	6,1	15,5		36,5	33	18	16	20		28			

TABLEAU XXXI

POIDS des ÉCHANTILLONS	NATURE CONCENTRAT. VOLUME de la SOLUT. COLOR.	TEMPS (heures)	ÉTAT COLORIMÉTRIQUE DU BAIN				ÉTAT COLORIMÉTRIQUE DU TISSU					
			Intensités transmises dans les radiations				Intensités réfléchies dans les radiations					
			Viol.	Bleue	Oran.	Rouge	Viol.	Bleue	Verte	Jaune	Oran.	Rouge
5 grammes	Bleu Diamantine 2 B à 0,009 N (Solution à 0,8244 gr. %) 100 cm ²	0	2,5	1,5	2,5	8,0	35,5	32,5	18	17	20,5	25
		2	3,5	2,5	3,0	9,0	34	31,5	17,5	17	20	24
		5	3,7	2,7	3,1	9,2	32,5	31	17,5	16,5	19,5	23,5
		24	3,8	2,8	3,2	9,3	31,5	30,5	17,5	16,5	19	23
		48	3,8	2,7	3,3	9,3	31	29	17,5	16	18,5	23
		72	3,7	2,6	3,3	9,3	30,5	29	17	16	18	22,5
		96	3,6	2,5	3,2	9,3	30	28	16,5	15,5	18	22,5
		120	3,5	2,4	3,2	9,2	29,5	27,5	16,5	15,5	17,5	22,5
	144	3,3	2,3	3,1	9,2	29	27	16	15	17,5	22,5	
	168	3,3	2,2	3,1	9,1	29	27	16	15	17,5	22,5	
	190	3,3	2,2	3,0	9,1	29	27	15,5	15	17,5	22,5	

TABLEAU XXXII

observe même, en particulier pour le bleu diamine, à des concentrations supérieures à 0,0045 N, que le bain, au lieu de s'éclaircir, fonce en même temps que le tissu. Ce pseudo-paradoxe s'évanouit de suite, si l'on songe à la polymérisation : en effet, une augmentation dans l'absorption moyenne d'une solution colorante ne peut provenir que de deux causes : soit d'une addition du corps dissous, soit d'un changement dans l'état de dispersion de la solution, dans le sens accroissement des dimensions particulières. La première hypothèse ne peut pas être retenue, car s'il y avait réversibilité du colorant dans le sens fibre $\longrightarrow$ bain, on devrait constater un affaiblissement de la teinte de la fibre, ce qui n'est pas conforme à la réalité ; d'ailleurs, cette réversibilité serait contraire à toutes les données actuelles sur la fixation des colorants substantifs par le coton. La deuxième hypothèse reste seule plausible et s'impose logiquement ; nous avons déjà vu (cf. chapitre II de la partie II : « Du mûrissement des solutions de colorants substantifs »), que l'état de dispersion de telles solutions est un facteur excessivement variable avec le temps et la concentration. Mais il ne s'agit plus ici d'un simple mûrissement sous l'action de la température, car nous avons constaté qu'à 25°, l'évolution des liqueurs se ferait alors en sens inverse de la polymérisation observée. Ce n'est qu'à partir d'une certaine durée de teinture, et dans les teintures les plus concentrées, que l'on voit apparaître la phase *b* ; c'est ainsi qu'elle ressort nettement dans les tableaux XXXI et XXXII, dès le deuxième jour de teinture ; par contre, dans le tableau XXIX, la phase *b* est beaucoup moins prononcée après trois jours.

Il est intéressant de relever une particularité des tableaux XXXII et XXXI (cas du bleu diamine 2B) ; dans la même phase *b*, la composition de la teinte sur fibre change comme son ton moyen. Nous voyons le chiffre d'intensité rester stationnaire dans le rouge, tandis qu'il baisse régulièrement dans les autres radiations, particulièrement à l'autre extrémité du spectre. La dominante primitive dans le violet-bleu tend à passer dans le rouge. La fibre absorbe donc à ce moment des particules rouges, de sorte que la teinte se fonce à la longue en se grisant, sa courbe représentative s'aplatit de plus en plus. La nuance de la fibre change au fur et à mesure que se modifie la grandeur des particules colorantes. Le bain de teinture subit la même évolution : il rougit nettement en fin d'opération. Si l'on veut obtenir avec le bleu diamine des tons vifs, on devra donc limiter la durée de teinture à celle de la phase *a* ; sinon, si l'on

veut avoir le maximum d'effet du colorant, on obtiendra des tons bien plus rabattus, résultant du phénomène secondaire de polymérisation.

Une autre constatation s'impose : la proportion relative du volume du bain et du poids de la fibre influe sur la substantivité, indépendamment du facteur concentration. En bain court, la quantité de colorant retenu est relativement plus grande, toutes choses égales d'ailleurs, ce qui s'explique très bien par le seul fait que les forces d'attraction du coton agissant sur un volume égal de bain sont maxima en bain court.

Comme pour les teintures en solutions diluées, nous avons mesuré la résistance au frottement des échantillons teints de la même façon. Si les pièces teintes au bleu diamine ne lâchent pas d'une façon appréciable, par contre les pièces teintes au rouge Congo ne font pas preuve d'une solidité exceptionnelle. La résistance des échantillons de fin de teinture fut reconnue moins bonne que ceux du début ; ceci montre bien que la phase *b* est une phase d'entraînement mécanique du colorant sur la fibre, où la matière colorante se plaque par simple adhérence, sur les fibres de cellulose.

En résumé, dans l'étude de la teinture à froid du coton sans électrolytes, nous avons distingué deux cas :

1° Cas des solutions très diluées :

Le colorant pénètre alors à l'intérieur de la fibre, grâce au degré de dispersion élevé des bains, réalisant une teinture interne irréversible.

2° Cas des solutions concentrées :

Il y a alors lieu de bien séparer la quantité de colorant fixée par substantivité proprement dite, de la partie entraînée mécaniquement qui se dépose simplement à la surface de la fibre, produisant ainsi des nuances plus corsées mais moins solides au frottement.

En somme, nos observations montrent que c'est le degré de dispersion des bains qui règle la teinture substantive à froid du coton : il existe une grosseur optima de particules colorantes, correspondant à une bonne pénétration de la fibre ; les particules ne doivent être ni dispersées à l'état moléculaire, ni trop agrégées à l'état micellaire ; leurs dimensions optimæ correspondent sans doute à celle des espaces intermicellaires de la cellulose de la fibre.

CHAPITRE II

ROLE DES ÉLECTROLYTES DANS LA TEINTURE A FROID DU COTON

Nous nous sommes proposé, dans le présent chapitre, d'étudier les modifications apportées par les électrolytes dans le processus de la teinture à froid. Ainsi que nous l'avons montré, la constitution des bains est très différente en l'absence ou en présence d'électrolytes ; le degré de dispersion des solutions colorantes est fonction de la dose en électrolytes.

Nous avons employé deux colorants purs, le rouge Congo et le bleu diamine 2 B. Les sels expérimentés furent le chlorure, le sulfate, l'acétate et le carbonate de sodium. Ils étaient ajoutés, sous forme de solutions normales, aux bains de teinture ; l'addition était faite immédiatement, et non par doses successives.

Comme précédemment, les prises d'essai étaient prélevées de telle sorte que le rapport

Poids de colorant sec

Poids de fibre

se maintint rigoureusement constant au cours de la teinture.

La température de 25° était maintenue constante au moyen d'un thermostat.

L'action peptisante des sels *aux doses employées* empêchant toute polymérisation des particules colorantes, nous avons pu doser régulièrement, par voie colorimétrique, la quantité de matière colorante dissoute dans les bains en cours d'épuisement. Mais, nous tenons compte, pour l'interpolation entre deux courbes de concentration, des modifications d'absorption provoquées par l'électrolyte à la dose employée, que nous mesurons sur des essais témoins. En outre, nous avons dosé

le rouge Congo et le bleu diamine dans les bains non additionnés d'électrolytes au moyen du chlorure titanéux, suivant le mode opératoire de F. English (1).

Les résultats obtenus sont inscrits dans les tableaux XXXIII et XXXIV et représentés graphiquement par les figures XIV et XV qui donnent, en fonction de la durée de la teinture, d'une

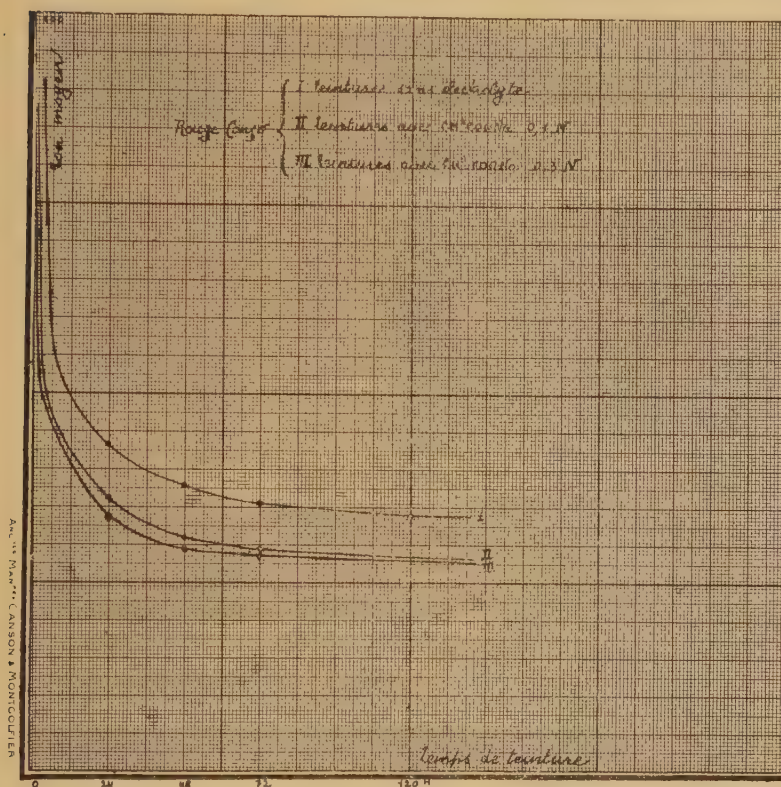


FIG. XIV

part les quantités de matière colorante prises par la fibre, et d'autre part les tons moyens successifs de la fibre teinte.

D'après les chiffres obtenus, le carbonate de sodium permet une fixation de matière colorante substantive, légèrement plus forte que l'acétate de sodium, alors que le chlorure et le sulfate de sodium viennent en dernier lieu. Pour le bleu diamine, l'action de ces trois derniers électrolytes paraît sensiblement identique.

(1) Journ. of Ind. and Engin. Chem., 1920, 12, 994.

La substitution d'un électrolyte à un autre, parmi les quatre cas étudiés, ne semble pas modifier d'une façon appréciable la vitesse de fixation du colorant sur la fibre : les courbes de fixation de matière colorante en présence de chlorure, acétate

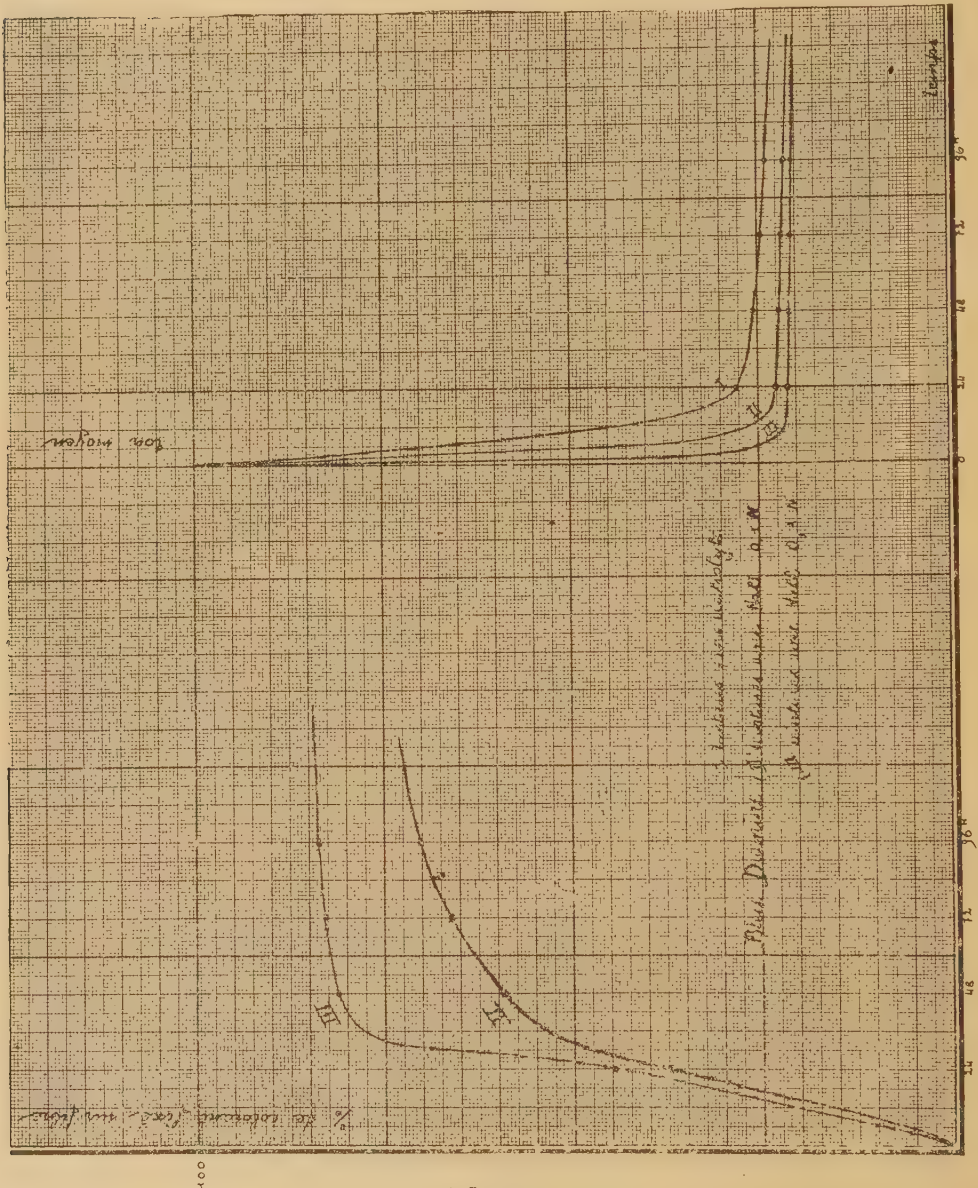


FIG. XV

POIDS des ÉCHANTILLONS	NATURE CONCENTRATION VOLUME de la SOLUT. COLOR.	NATURE et CONCENTRATION DU SEL	DURÉE de teinture	ÉTAT COLORIMÉTRIQUE DU BAIN			RAPPORT du colorant fixé au colorant total	ÉTAT COLORIMÉTRIQUE DU TISSU										
				Intensités transmises dans les radiations				Intensités réfléchies dans les radiations										
				Jaune	Oran.	Rouge		Viol.	Bleue	Verte	Jaune	Oran.	Rouge					
5 grammes	Rouge Congo 0,001 N Solution à 0,695 gr. $\frac{o}{oo}$ 150 cm ³		0 24 48 72 120	15,5 18 19 19,5 19	55,5 60,5 62,5 64 63,5	69 71 73 74 73,5	0,73											
		Chlorure de sodium	0,1 N....	24 48 72	18,5 19,5 21	61,5 63,5 65	72 74 76	0,81	22 18 17,5	19 16,5 16	17,5 15 14	22 19 18	65 60 57,5	78 69 66				
				0,2 N....	24 48 72	19 20 21,5	62,5 64,5 66		73 75 77,5	0,84	21 17,5 17	18,5 16 15	17,5 14 13,5	21,5 18,5 17	64 58 57	77 66,5 66		
					0,3 N....	24 48 72	19,5 20,5 22		63 65,5 67		73,5 76 78	0,86	21 17,5 17	18,5 16 15	17,5 14 13,5	21 18,5 17	63,5 58,5 56	77 66 65
			Sulfate de sodium			0,1 N....	24 48 72	18,5 19,5 20,5	61 62,5 65		71,5 73 75		0,79	23 19,5 18,5	19,5 18 17	18 17 16	22 20,5 19,5	66 63 61
				0,3 N....			24 48 72	19 20 21	62,5 64,5 66	73 75 77	0,83			21 18 17	18,5 16,5 15,5	17,5 15 14	21 18,5 17,5	64 59 57,5
					Acétate de sodium		0,1 N....	24 48 72	19 20,5 22	62 65 67		72,5 74,5 78,5		0,87	21 17 16,5	18,5 15,5 15	17 13,5 13	21,5 17 16
						0,2 N....		24 48 72	19,5 21 21,5	63,5 65,5 67,5		74 76 78,5	0,88		20,5 16,5 16	18 16 15	16,5 13,5 13	21 16 15,5
				0,3 N....				24 48 72	20 21,5 22	64 67 67,5	74,5 77,5 78,5	0,89			20,5 16 15,5	18 15 14,5	17 13,5 13	21 16 15
							Carbonate de sodium	0,15 N...	24 48 72	19,5 21 21,5	64 66 67			74,5 76,5 78	0,85	23 17,5 17	19,5 16,5 15	18,5 14 13,5
		0,3 N....	24 48 72			20,5 22 22			65 67,5 68	75 78 78,6	0,90		22 17 16,5	19 15,5 15		17,5 13,5 13	22 17 16	65 57 56

TABLEAU XXXIII

POIDS des ÉCHANTILLONS	NATURE CONCENTRATION VOLUME de la SOLUTION COLOR.	NATURE et CONCENTRATION DU SEL	DURÉE de la TEINTURE	ÉTAT COLORIMÉTRIQUE DU BAIN				RAPPORT du colorant fixé au colorant total	ÉTAT COLORIMÉTRIQUE DU TISSU						
				Intensités transmises dans les radiations					Intensités réfléchies dans les radiations						
				Viol.	Bleue	Oran.	Rouge		Viol.	Bleue	Verte	Jaune	Oran.	Rouge	
5 grammes	Bleu Diamine 2 B à 0,0005 N (Solution à 0,456 gr. ‰) 150 cm ³		0	11,5	9,3	4,6	13								
			24	17,5	14,5	5,9	15,5		39	36	20,5	20	22	28,5	
			48	18	15	6,1	16		38	35	20	19	21,5	28,5	
			72	17,5	15	6,0	15,5		37	34	19	18,5	20,5	28	
			96	17	14,5	5,9	15	0,39	36	33	18	17	20	28	
		Chlorure de sodium	0,1 N....	24	17	14	5,8	14,5	0,37	32,5	28,5	16,5	16	19	23,5
				48	23	19	8,5	17	0,64	31	28	16	15,5	18,5	23
				72	24,5	21	9,0	18	0,71	30	27,5	15,5	15	18,5	23
				96	25	23	9,4	19	0,75	29	27	15,5	15	18,5	23
			0,3 N....	24	18	15	6,2	16	0,45	31,5	28	16	16	18	21,5
				48	35	33	17	29	0,81	30	27	15,5	15,5	17,5	21
				72	36	34,5	17	30	0,83	28,5	26	15	15	17	20,5
				96	37	35	17,5	31	0,84	28	25,5	15	14,5	17	20,5
		Sulfate de sodium	0,2 N....	24	17	13,5	5,9	14,5	0,37	31,5	28	16	15,5	17,5	21,5
				48	22,5	18	8,5	16,5	0,61	30,5	27	15,5	15	17	21,5
				72	24	20,5	9,0	18	0,70	29	26	15,5	14,5	16,5	21
				96	25,5	23,5	9,6	19,5	0,76	27,5	25	15	14,5	16,5	20,5
			0,4 N....	24	17,5	14,5	6,1	15	0,40	30,5	27,5	16	15,5	17	21,5
				48	34	32	16,5	28	0,79	29	26	15,5	15	16,5	21
				72	35	33	17	29	0,81	28	25	15,5	14,5	16,5	21
				96	35,5	34	17	29,5	0,82	26,5	24,5	14,5	14	16	20
		Acétate de sodium	0,1 N....	24	16,5	13,5	5,4	14	0,35	32	28	16	16	18,5	22,5
				48	22,5	18,5	8,0	16,5	0,60	30,5	27	15,5	15,5	18	22
				72	24	20,5	9,0	18	0,70	29	26,5	15	15	18	21,5
				96	24,5	23	9,2	18,5	0,73	28	26	15	15	18	21,5
			0,3 N....	24	18	14,5	5,9	15,5	0,41	30,5	27	16	15,5	17,5	21
				48	34	32	16,5	28	0,79	29	26	15,5	15	17	21
				72	35	33,5	17	30	0,82	28	25,5	15	14,5	16,5	20,5
				96	36	34	17	30,5	0,83	27	25	14,5	14	16,5	20
		Carbonate desodium	0,1 N....	24	17,5	15	6,0	15,5	0,42	33	29	17	16	19,5	24,5
				48	24	20	9,0	18	0,70	31	28	16	16,5	19,5	24,5
				72	25	22	9,2	19	0,74	30	27	15,5	15	19,5	24
				96	26	24	9,6	19,5	0,77	28,5	26	15	15	19	24
			0,3 N....	24	18,5	16	6,6	17	0,45	32	29	16,5	16	22	25
				48	36	34	17	30	0,83	29	26	15,5	15,5	20	23,5
				72	38	36	17,5	31	0,86	28	25,5	15	15	19,5	22,5
				96	38,4	36	18	32	0,87	27,5	25	14,5	14	19	22

TABLEAU XXXIV

ou sulfate de sodium à des normalités équivalentes, sont tout à fait analogues. Seul, le carbonate donnerait une fixation un peu plus rapide.

La limite de fixation est d'autant plus rapidement atteinte que la concentration saline est plus élevée : cela ressort avec évidence de l'examen des courbes représentées dans la figure XV.

Dans aucun des bains additionnés d'électrolyte, nous n'avons observé la moindre trace de polymérisation, même en fin de teinture : au fur et à mesure qu'ils s'épuisent, les bains s'éclaircissent, ce qui rend notre dosage colorimétrique particulièrement facile.

Si nous examinons maintenant la couleur de la fibre aux différents stades de la teinture, nous constatons :

1° le ton moyen ou foncé de la nuance obtenue varie considérablement au début de la teinture, et paraît ensuite se stabiliser autour d'une valeur moyenne. Plus la concentration saline est forte, plus la limite du foncé est vite atteinte : les courbes I, II, III de la figure XV sont typiques à cet égard ; de même pour le rouge Congo : si l'on teint 48 heures dans un bain de colorant additionné de 0,1 N de $\text{SO}'\text{Na}^2$, on obtient très sensiblement le même corsé qu'en 120 heures sans électrolyte.

2° à égalité de colorant fixé, le carbonate de sodium donne des teintes plus claires que les autres électrolytes envisagés ; au contraire, l'acétate semble fournir dans les mêmes conditions des nuances plus corsées. De plus, nous avons constaté « de visu » qu'aux fortes concentrations en carbonate de sodium, la nuance obtenue tirait nettement sur le rouge.

3° le ton moyen de la fibre teinte nous paraît être en relation avec le pouvoir précipitant de l'électrolyte à la dose employée : comme l'a montré Livet (1), à la température ordinaire, c'est l'acétate qui jouit du plus grand pouvoir précipitant, le chlorure vient ensuite, et enfin le carbonate et le sulfate. Or, nous avons obtenu des teintes plus foncées avec l'acétate, et plus claires avec le carbonate ; le sulfate ne se différencie sensiblement pas du chlorure dans nos expériences concernant le bleu diamine 2B. Il est logique d'admettre que les fines particules pénètrent à l'intérieur de la fibre, réalisant une teinture interne, tandis que les gros agrégats ne peuvent que se plaquer superficiellement sur la fibre, déterminant ainsi une nuance plus corsée, mais moins solide.

(1) *Thèse*, Lyon, 1929, p. 66.

Au point de vue unisson, nous avons observé, *dans le cas de la teinture à froid*, ce fait curieux que les échantillons les plus unis semblaient être ceux où la montée du colorant avait été la plus rapide : en particulier, le carbonate de sodium, aux doses moyennes, nous a donné des résultats très satisfaisants.

Enfin, nous avons reconnu que tous nos échantillons teints en présence d'électrolytes résistaient parfaitement au frottement.

En résumé, nous devons dégager de l'ensemble de nos observations sur le rôle des électrolytes dans la teinture substantive à froid du coton, les conclusions suivantes : Si l'addition d'électrolytes aux bains de teinture augmente la quantité de colorant fixé et permet un unisson meilleur, c'est parce que les doses salines employées provoquent un léger effet de peptisation, créant un nouvel état de dispersion de la matière colorante, grâce auquel la fibre se laisse mieux pénétrer.

CHAPITRE III

L'IRRÉVERSIBILITÉ DE LA FIXATION A FROID DES COLORANTS SUBSTANTIFS SUR LE COTON

Nous avons étudié, dans ce chapitre, le dégorgeage des teintures substantives dans l'eau distillée et dans l'eau du Rhône (16° hydrotimétriques).

Nous déterminions, d'une part, par un dosage colorimétrique, la quantité de matière colorante solubilisée par lavage des fibres, d'autre part, les modifications apportées dans l'état colorimétrique du tissu.

Les temps de dégorgeage, ainsi que les volumes des eaux de rinçage, étaient identiques dans toutes nos expériences. Comme précédemment, l'essorage et le séchage des pièces teintées étaient effectués à la température de 25°.

Nos résultats ont été mentionnés dans les tableaux XXXV et XXXVI ; la figure XVI représente graphiquement les quantités de colorant dégorgées dans des bains additionnés de différents électrolytes.

La nature de l'eau de rinçage exerce donc une influence primordiale sur le dégorgeage : quelle que soit la concentration en électrolyte du bain de teinture, les quantités de matière colorante enlevées à la fibre sont notablement plus élevées avec l'eau distillée qu'avec l'eau du Rhône. Dans le cas du rouge Congo, la différence est particulièrement sensible ; étant donné le faible coefficient de diffusion de ce colorant, il suffit d'une très petite quantité de sels se trouvant dans l'eau de rinçage, pour empêcher la dispersion des particules fixées sur la fibre.

Les chiffres consignés dans le tableau XXXVI montrent que les teintures au bleu diamine dégorgent abondamment au lavage : le dégorgeage est donc proportionnel à la diffusibilité

du colorant. L'eau du Rhône exerce, en outre, une véritable lévigation, car les eaux de lavage sont plus bleues que les eaux-mères ; la couleur de la fibre teinte est nettement modifiée ; plus la concentration saline est forte, plus la nuance tire sur

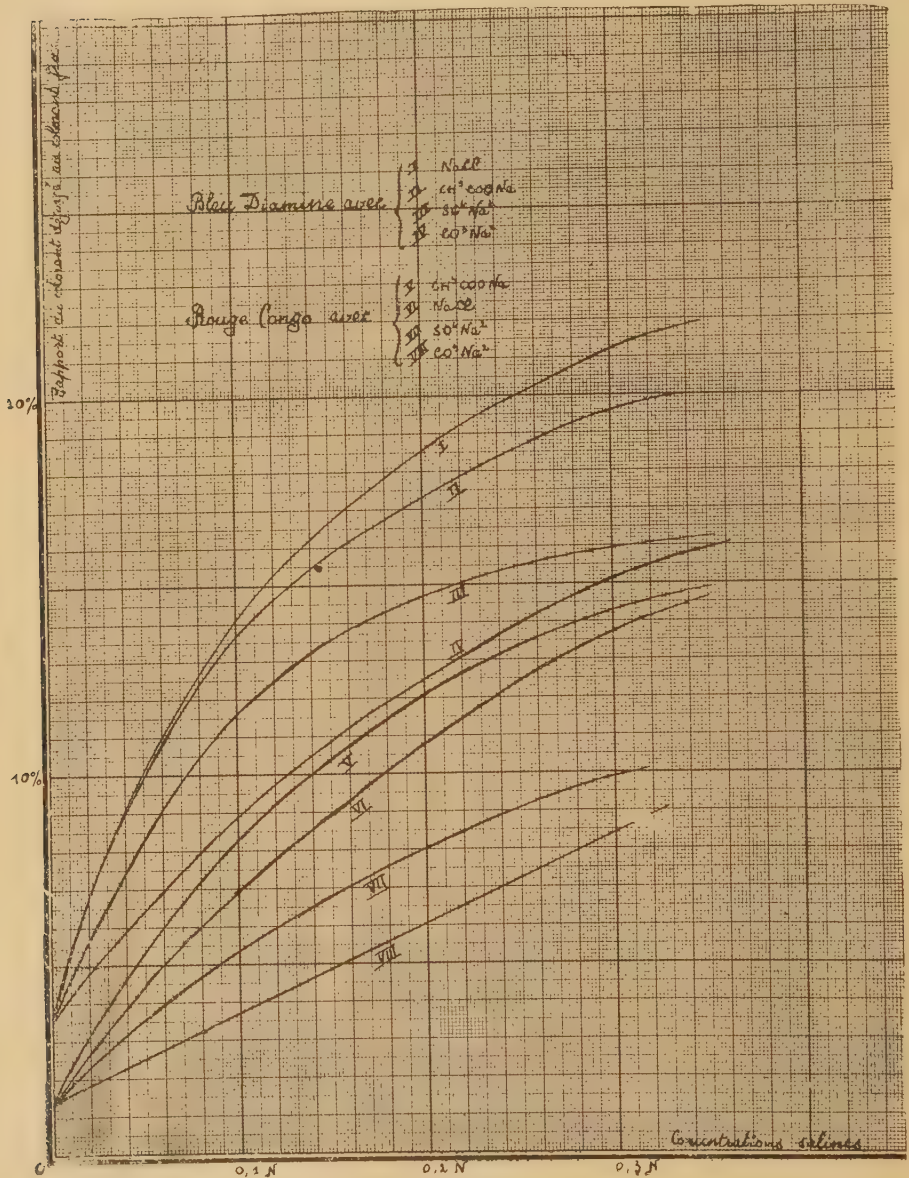


FIG. XVI

CONSTITUTION DU BAIN DE TEINTURE	NATURE et CONCENTRAT. de L'ÉLECTROLYTE		NATURE DE L'EAU DE LAVAGE	ÉTAT COLORIMÉTRIQUE DE L'EAU DE RINÇAGE					
				Intensités transmises dans les radiations					
				Viol.	Bleue	Verte	Jaune	Oran.	Rouge
Rouge Congo à 0,001 N 30 volumes	NaCl	0,1 N....	Distillée.	49,5	40	44	76	91	93
			Rhône...	67	55	64	88	92	94
		0,3 N....	D.....	19,5	13,5	19	47,5	82	87
			R.....	44	33	39	72,5	88,5	92,5
	SO ⁴ Na ²	0,1 N....	D.....	54,5	45,5	51	82	92,5	94
			R.....	73	62,5	69	88,5	94	95,5
		0,3 N....	D.....	32	23,5	30	63	87,5	92
			R.....	55,5	46	52	84	91,5	93,5
	CH ³ COONa	0,1 N....	D.....	37	26	34	66	89	94
			R.....	62,5	50	58	85,5	94	96
		0,3 N....	D.....	17,5	12	16	46	81,5	87,5
			R.....	49	38	41	74	92	94
	CO ³ Na ²	0,15 N....	D.....	55,5	46	52	82,5	93	94,5
			R.....	71	60	66	87	95	96
		0,3 N....	D.....	31	24,5	31	64	87,5	92
			R.....	53,5	45	50	82	93	94,5
	Témoin, sans électrolyte	D.....	71	60	66	88	95	96,5	
		R.....	79	74	78	89	96	97	

TABLEAU XXX

CONSTITUTION DU BAIN DE TEINTURE	NATURE et CONCENTRATION de L'ÉLECTROLYTE	NATURE DE L'EAU DE LAVAGE	ÉTAT COLORIMÉTRIQUE DE L'EAU DE RINÇAGE				CONCENTRAT. des eaux	
			Intensités transmises dans les radiations					
			Viol.	Bleue	Oran.	Rouge		
Bleu Diamine 2 B à 0,0005 N 30 volumes	NaCl	Distillée ...	58	54	20,5	38,5	0,0	
			Rhône	69,5	64	26	43,5	0,0
		0,1 N....	D	40	38	14	28,5	0,1
			R	47,5	45,5	15,5	30,5	0,1
	SO ₄ Na ²	D	69	63	27	45	0,0	
			R	74	66,5	29,5	47	0,0
		0,4 N....	D	49	46,6	17,5	33	0,0
			R	56	52,5	19,5	36,5	0,0
	CH ³ COONa	D	66,5	62	25,5	43,5	0,0	
			R	70	64,5	27	44,5	0,0
		0,3 N....	D	46	42,5	15,5	30,5	0,1
			R	49,5	47,5	18	33,5	0,0
	CO ₃ Na ²	D	70	63,5	27,5	46	0,0	
			R	77	69,5	32,5	49	0,0
		0,3 N....	D	52	49	18,5	34	0,0
			R	56,5	53	19,5	36	0,0
	Témoin sans électrolyte	D	88,5	84,5	61	79,5	0,0	
		R	90	87	62	81	0,0	

TABLEAU XXXV

le rouge : ceci se remarque particulièrement dans les cas du chlorure et du carbonate de sodium. L'on doit donc admettre qu'une couche superficielle, peu adhérente, de particules polymérisées a été enlevée par l'eau du Rhône.

La réversibilité est fonction de la nature de l'électrolyte employé ; à concentrations égales, l'acétate donne des teintes beaucoup plus fugaces au lavage que le carbonate ou le sulfate de sodium. Nos conclusions du chapitre précédent trouvent ici une excellente vérification ; la solidité des teintures est en rapport inverse avec le pouvoir précipitant de l'électrolyte du bain.

Parallèlement à la quantité de colorant fixé, le dégorgeage croît avec la concentration saline du bain ; le meilleur effet paraît correspondre à la concentration 0,2 N.

Nous avons constaté que certaines teintures, irréversibles à l'eau, étaient réversibles à l'alcool ; la réversibilité du colorant fixé est d'autant plus accentuée que la tension superficielle du liquide de dégorgeage est plus faible.

CHAPITRE IV

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA TEINTURE SUBSTANTIVE DU COTON

Nous nous sommes proposé, dans le présent chapitre, d'étudier, pour des durées de teinture et pour des concentrations salines égales, la variation des quantités de colorant fixées sur la fibre en fonction de la température des bains. La vitesse de fixation des colorants substantifs sur le coton étant plus grande à chaud qu'à froid, nous avons cherché à déterminer la loi qui exprime sa croissance avec la température.

Nous avons choisi, comme colorants substantifs, le rouge Congo et le bleu diamine 2B, que nous possédions à l'état pur. Le coton employé était du coton écri débouilli, de même nature que celui que nous avons utilisé pour nos recherches précédentes.

Nous avons opéré à trois températures différentes : 40, 60, 80 degrés ; par un réglage approprié, nous maintenions ces valeurs constantes à un degré près, au cours de la teinture. Nous évitions les pertes par évaporation en effectuant nos teintures dans des ballons en pyrex surmontés chacun d'un réfrigérant à reflux ; un long tube effilé et gradué à sa partie inférieure, traversant le réfrigérant et plongeant au fond du ballon, nous permettait de prélever nos prises d'essais et servait en outre d'agitateur.

Nous devons tenir compte, pour le dosage colorimétrique des bains en cours d'épuisement, du mûrissement des solutions colorantes sous l'action du chauffage ; comme nous l'avons vu dans le chapitre III de notre deuxième partie, les modifications d'absorption qui résultent de cette évolution des solutions, sont d'autant plus lentes que le chauffage est moins

accusé ; c'est pourquoi, étant donnée la durée réduite de nos teintures, nous avons pu négliger systématiquement cet effet secondaire aux températures inférieures à 80°. Par des essais témoins, nous mesurons également les modifications d'absorption provoquées par les électrolytes ajoutés aux bains de teinture.

En outre, nous avons déterminé l'intensité de coloration du tissu teint dans les différentes radiations, à intervalles réguliers (toutes les 15 minutes environ).

Les électrolytes employés étaient le sulfate et le carbonate de sodium ; ils étaient ajoutés aux bains de teinture sous forme de solutions dans l'eau distillée, de façon à donner une concentration saline égale à 0,2 N.

Les résultats que nous avons obtenus pour le rouge Congo sont inscrits dans le tableau XXXVII ; le tableau XXXVIII donne les résultats relatifs au bleu diamine 2 B.

L'examen des chiffres contenus dans les tableaux ci-dessus permet de dégager les conclusions suivantes :

1° A chaud, quelle que soit la température du bain, la quantité de colorant fixé sur la fibre en fin de teinture est moindre qu'à 25° :

2° La loi de variation de la montée des colorants substantifs sur la fibre, en fonction de la température, n'est pas la même dans tous les cas : tandis que pour le rouge Congo, la fixation maxima a lieu vers 60-65°, il faut pousser jusqu'à 80-90° pour obtenir avec le bleu diamine les teintes les plus foncées. Nous avons observé d'autre part que la température optima de fixation de la chrysophénine et du jaune solide diamine A était inférieure à 70° ; les bleus se différencient donc nettement, à ce point de vue, des rouges et des jaunes. Ce coefficient thermique de fixation substantive est évidemment en rapport avec le degré de dispersion des bains et sa variation avec la température.

3° La vitesse de fixation est beaucoup plus grande à chaud qu'à froid ; elle croît très vite avec la température, puis paraît tendre vers une limite à partir de 60°. Le bleu diamine semble monter un peu moins rapidement que le rouge Congo.

4° L'action des électrolytes ne fait que renforcer l'action de la température : en augmentant le degré de dispersion du colorant dissous dans le bain, elle favorise la teinture de la fibre et améliore l'unisson. En outre, il convient de remarquer que les teintures obtenues avec le bleu diamine en présence de

carbonate de sodium, sont beaucoup plus rouges qu'à 25° : ce fait doit être attribué au pouvoir peptisant de l'électrolyte à 80°, l'augmentation du degré de dispersion des bains se traduisant par un rougissement prononcé de la nuance.

Nous avons déterminé de la même manière qu'au chapitre précédent les quantités de colorant dégorgé ; nous avons trouvé que les teintures à chaud dégorgeaient davantage et plus longtemps que les teintures opérées dans des conditions identiques, à 25°.

Nous avons étudié, d'autre part, l'influence du refroidissement sur la réversibilité du colorant fixé, en effectuant deux teintures identiques, l'une menée une heure à la température constante de 80°, l'autre menée 40 minutes à 80°, puis 20 minutes dans le même bain abandonné au refroidissement lent. Nous avons observé, dans ces conditions, une polymérisation notable du bain, et nous avons obtenu, avec le rouge Congo, comme avec le bleu diamine, une nuance plus corsée et plus solide qu'à température constante. Les fibres teintées au refroidissement dégorgent beaucoup moins à l'eau que n'importe quelle teinture effectuée à température constante. Nous invoquerons deux causes principales pour expliquer cette irréversibilité :

1° à haute température, la fibre de coton se gonfle dans l'eau comme un véritable gel colloïdal ; le refroidissement favorisera donc l'irréversibilité des teintures, en diminuant la perméabilité du gel à l'eau ;

2° les molécules de colorant fixées sur la fibre manifestent au contact de l'eau une forte dissociation électrolytique ; au cours du refroidissement, ces molécules se polymérisent sur la fibre en donnant des micelles qui émettront des ions complexes et lourds, et ces ions diffuseront d'autant plus lentement dans le liquide extérieur que la polymérisation aura été plus considérable. D'ailleurs, comme nous l'avons vu, la vitesse de diffusion des ions colorants dans le sens fibre $\longrightarrow$ bain doit diminuer du fait de l'abaissement de température.

C'est également à cette rapide diffusion des ions dans les deux sens bain $\longrightarrow$ fibre et fibre $\longrightarrow$ bain, qu'on doit attribuer les différences constatées, tant au point de vue colorant fixé que vitesse de montée, entre la teinture à chaud et la teinture à froid.

CONCLUSIONS THÉORIQUES. — En somme, il résulte de tous nos essais de teinture aux différentes températures, que le

POIDS DES ÉCHANTILLONS	NATURE CONCENTRATION VOLUME de la SOLUT. COLOR.	NATURE et CONCENTRATION de L'ÉLECTROLYTE	DURÉE de TEINTURE	TEMPÉRATURE du BAIN	ÉTAT COLORIMÉTRIQUE	
					Intensités trans dans les radia	
					Jaune	Oran.
5 grammes	Rouge Congo 0,001 N (Solution à 0,695 gr. o/100) 150 cm ³	Témoin, sans électrolyte	15'	40°	16,5	57,5
				60°	17	58,5
				80°	17	58,5
			30'	60°	17,8	60
				80°	17,6	60
			45'	60°	18,7	62
				80°	18,5	62
			150'	40°	18,7	62
				60°	19,5	64,5
				80°	19,2	63,5
		Sulfate de sodium 0,2 N	15'	40°	17,2	59
				60°	17,5	60
				80°	17,6	60,5
			30'	40°	18,0	61
				60°	18,8	63,5
				80°	18,7	63,5
			45'	40°	19,2	64
				60°	19,8	65,5
				80°	19,7	65,5
			150'	40°	20,0	65,5
				60°	21,5	67
				80°	21	66,5
		Carbonate de sodium 0,2 N	15'	40°	17,3	59
				60°	17,8	60,5
				80°	17,8	61
			30'	40°	18,0	61
				60°	19,0	64
				80°	18,8	63,5
			45'	40°	19,2	64
				60°	20,0	67
				80°	19,7	66,5
			150'	40°	20,0	66
				60°	22,0	68,5
				80°	21,5	67,5

TABLEAU XXXVII

POIDS des ÉCHANTILLONS	NATURE CONCENTRATION VOLUME de la SOLUT. COLOR.	NATURE et CONCENTRAT. de L'ÉLECTROLYTE	DURÉE de TEINTURE	TEMPÉRATURE DU BAIN	ÉTAT COLORIMÉTRIQUE		
					Intensités transmises dans les r		
					Viol.	Bleue	Oran.
5 grammes	Bleu Diamine 2 B à 0,0005 N (Solution à 0,456 gr. o/100) 150 cm ³	Témoin sans électrolyte	15'	40°	12,7	9,8	4,6
				60°	13,7	10,5	4,9
				80°	14	10,8	5,0
			30'	40°	13,7	10,5	4,9
				60°	14,5	11	5,1
				80°	15	11,5	5,5
			45'	40°	14,5	11	5,2
				60°	15	12	5,4
				80°	15,5	12,5	5,4
			150'	40°	15	11,5	5,3
				60°	16	13	5,5
				80°	16,5	13,5	5,6
		Sulfate de sodium 0,2 N	15'	40°	15,5	12,5	5,5
				60°	17	14	5,8
				80°	17,5	14,5	6,0
			30'	40°	17,5	14	5,8
				60°	18,5	16	7,2
				80°	19,5	16,5	7,6
			45'	40°	19	16	7,3
				60°	21	18	8,2
				80°	21,5	18,5	8,6
			150'	40°	21	18	8,3
				60°	23	19,5	9,4
				80°	24	20,5	10
		Carbonate de sodium 0,2 N	15'	40°	15,5	12,5	5,6
				60°	17	14	5,9
				80°	17	14,5	6,1
			30'	40°	16,5	13,5	5,9
				60°	18	13,5	7,1
				80°	18,5	16	7,3
			45'	40°	18,5	16	7,2
				60°	20,5	17,5	8,3
				80°	21,2	18,3	8,5
			150'	40°	20,5	17,5	8,2
				60°	22,5	19,5	9,4
				80°	23,5	20,2	9,8

TABLEAU XXXVIII

facteur principal de la teinture substantive du coton est le degré de dispersion des bains : la fibre adsorbe en surface, de préférence, des particules d'une certaine dimension, qu'elle recherche dans les solutions de colorants polydispersés, créant ainsi, dans la solution, un nouvel état de dispersion favorable à une teinture pénétrante irréversible (le cas le plus typique à cet égard est celui des solutions bleues de congo-rubine, que nous avons étudié dans le chapitre IV de la partie II).

Le mécanisme de cette adsorption substantive pourrait bien être, suivant les conceptions de F. HABER (1), une attraction des forces de valence émergeant du réseau micellaire de la fibre.

Kurt GEBHARDT (1) admet l'existence d'une véritable liaison chimique entre les atomes d'oxygène de liaison de la cellulose et les groupements hydraziniques des colorants substantifs. Or, d'après les calculs énergétiques de K.-H. MEYER, les valences glucosidiques de la cellulose présenteraient une grande solidité et ne pourraient être rompues que par les acides forts; mais la chaîne cellulosique présente aussi, dans le sens de la largeur des cristallites, des valences secondaires peu résistantes, dues aux oxhydriles alcooliques. Ces dernières valences, en se rompant, peuvent s'accrocher aux valences secondaires du colorant, réalisant ainsi la formation d'un complexe fibre-colorant ; la réversibilité à l'eau ne serait alors autre chose que la rupture par hydrolyse des valences de liaison.

Sans aller jusqu'à admettre l'hypothèse d'une réaction chimique, on peut supposer que l'attraction exercée par les oxhydriles alcooliques détermine une certaine *orientation moléculaire* du colorant substantif réalisant au mieux l'équilibre électrostatique du système.

Quoi qu'il en soit, l'expérience prouve que le processus du phénomène de la teinture substantive du coton, est un processus d'adsorption plutôt physique que chimique.

(1) *Zeits. f. Elektro. Chem.*, 1924, t. 20, p. 521.

(1) *Zeits. f. angew. Chem.*, 1914, 27, 297.

(2) *Melliand Textilberichte*, 1928, t. 9, p. 573.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Dans le présent travail,

1) Nous avons mis au point un nouveau mode de dosage purement physique des colorants substantifs en solution, basé sur l'emploi d'un colorimètre à cellule photo-électrique. La précision de notre méthode est au moins égale à celle des procédés titrimétriques les plus perfectionnés employés à ce jour.

2) Nous avons étudié le mûrissement des solutions aqueuses de colorants substantifs sous l'action du temps et à différentes températures. Nous avons observé que, sous l'influence du froid, ces solutions évoluent vers une forme nettement colloïdale ; à 25°, au contraire, nous n'avons constaté qu'un phénomène de peptisation ; mais il ne s'agit là probablement que d'une première phase de longue durée, car, à température plus élevée, nous avons observé qu'à cette phase de peptisation fait suite une phase de polymérisation, les solutions paraissant tendre vers un équilibre. Les traces inévitables d'électrolytes qui accompagnent le colorant dans sa solution déterminent en général une augmentation notable du degré de dispersion.

3) Nous avons établi que les électrolytes des métaux alcalins à réaction alcaline ou neutre, ajoutés à faible dose, sont susceptibles de peptiser notablement les solutions substantives.

4) Nous avons trouvé, sur un cas particulièrement démonstratif, que les solutions substantives constituent des systèmes complexes polydispersés dont la couleur et l'état de dispersion sont éminemment variables suivant la nature et le taux de l'électrolyte ajouté. Nous avons mis en lumière l'action protectrice exercée par les doses peptisantes d'électrolytes vis-à-vis des doses massives floculantes. Les solutions diluées de colorants substantifs se comportent à cet égard comme des hydro-sols purement colloïdaux.

5) Dans notre étude quantitative de la teinture substantive du coton, nous avons montré le rôle capital joué par le caractère collo-électrolytique des solutions substantives ; le proces-

sus de la teinture est tout différent suivant qu'on opère dans des bains dilués ou concentrés. L'action de la température n'est pas indispensable à la teinture du coton : elle se traduit uniquement par une accélération notable de la fixation, due à la plus libre diffusion des ions colorants dans la fibre perméabilisée. A froid, les quantités de matières colorantes fixées sont même légèrement supérieures, mais les teintes sont moins unies. D'après nos essais, l'unisson obtenu *dans la teinture à froid* est d'autant meilleur que la montée du colorant est plus rapide. Au point de vue pratique, il est intéressant de noter que, dans la plupart des cas, la température optimale de fixation est inférieure à 70° ; les meilleures conditions de teinture substantive du coton paraissent être les suivantes : mener les pièces quarante minutes dans le bain à 70°, arrêter le chauffage, puis laisser refroidir vingt minutes environ jusqu'à la température de 40°. Le refroidissement favorise en effet l'irréversibilité des teintures.

Les électrolytes augmentent la quantité de colorant fixé et améliorent l'unisson ; toutefois, il convient de ne pas les ajouter aux bains en trop forte dose, car nous avons observé que c'est aux doses peptisantes qu'ils favorisent le mieux la teinture.

En résumé, nous avons montré que c'est en vertu de l'évolution caractéristique des produits dissociés et associés de sa solution, qu'un colorant substantif est capable de teindre la fibre de coton. Le principal facteur de la teinture substantive est le degré de dispersion des bains : c'est la grosseur des particules qui règle leur fixation, les grosses particules se fixant, de préférence, par adsorption de surface et les petites particules pénétrant la substance de la fibre. La réversibilité à l'eau des premières étant supérieure à la réversibilité à l'eau des secondes. L'état de gélification et le gonflement de la fibre n'interviennent que d'une manière accessoire.

APPENDICE

Nous décrirons, dans cet appendice (1), deux applications intéressantes que nous avons faites du photocolorimètre TCB, se rapportant :

- 1° à la détermination précise et rapide du pH d'une solution ;
- 2° à l'étude du processus d'évolution d'une solution d'un sel chromique (2).

DÉTERMINATION DU pH D'UNE SOLUTION. — La mesure du pH par la méthode des indicateurs colorés se fait, généralement, au moyen de l'appareil d'Hellige, dans lequel l'œil compare la couleur de la solution additionnée de l'indicateur, avec des verres colorés-types, indiquant le pH correspondant.

Si on ne possède aucune donnée sur la valeur du pH , on opère en deux temps :

1° A l'aide de l'indicateur universel de Merck, on situe, à une demi-unité près, la valeur du pH ;

2° Avec un deuxième indicateur, correspondant à cette situation, on précise la valeur du pH à 0,2 unité près.

L'utilisation du photo-colorimètre permet, avec le seul indicateur universel de Merck, d'établir la valeur du pH avec une approximation variable suivant la zone du pH , mais inférieure à 0,1 près pour tous les pH compris entre 3 et 9,4.

Le mode opératoire employé était le suivant :

Nous avons utilisé, comme source lumineuse, une lampe Pointolite branchée sur le secteur 220 volts alternatif, montée en série avec une résistance maintenant l'intensité du courant à 2,5 ampères. La cellule photo-électrique au potassium était insérée dans un circuit dont on faisait varier le voltage, suivant la nature de l'écran monochromatique, de manière à réaliser un voltage correspondant environ aux quatre cinquièmes du voltage critique d'illumination de la cellule.

(1) L. Meunier et M. Lesbre, *Comptes rendus du neuvième Congrès de Chimie Industrielle*, octobre 1929.

(2) L. Meunier et M. Lesbre, *C. R.*, 1930, t. 190, p. 183.

Dans ces conditions, le déplacement du spot du galvanomètre était suffisant pour éliminer pratiquement les erreurs de lecture sur la règle divisée.

Nous avons préparé, d'autre part, toute une série de liqueurs-tampons de pH variant de 3,5 à 10,5, par fractions de deux dixièmes d'unité. 10 cm³ de chaque solution-tampon étaient additionnés de 0,5 cm³ de la solution d'indicateur et disposés dans une des cuves plates de l'appareil. On a déterminé, pour chacune des radiations et pour chacune des solutions, la valeur de $\frac{B}{A} \times 100$, B et A étant les déviations lues avec la cuve colorée, d'une part, et avec une cuve identique, contenant de l'eau, d'autre part.

Les chiffres obtenus ont été consignés dans le tableau de la page suivante.

L'approximation des déterminations dépend de la zone de pH où l'on se trouve. Voici cette approximation, dans divers intervalles :

Pour les valeurs de pH situées entre :

3,0 et 4,0	0,1
4,0 et 4,8	0,02
4,8 et 8,8	0,0
8,8 et 9,4	0,1
9,4 et 10,0	0,2

En possession de ce tableau, la détermination du pH d'une liqueur devient extrêmement simple. Il suffit d'établir, pour la liqueur donnée, les valeurs de $\frac{B}{A} \times 100$ pour les différentes radiations et de rapprocher les résultats obtenus du tableau établi, ce qui permet de situer la valeur du pH entre deux valeurs différant de 0,2.

On interpole dans cet intervalle en utilisant la radiation pour laquelle les variations de $\frac{B}{A} \times 100$ sont les plus accentuées.

Par exemple, pour une valeur du pH située entre 5,4 et 5,6, on interpolera en utilisant les chiffres correspondant à la radiation verte, pour laquelle la différence 84-80,5 est supérieure aux différences fournies pour toutes les autres radiations.

Dans un laboratoire possédant le photo-colorimètre de Tous-saint, ainsi qu'une provision d'indicateur de Merck, on établit, une fois pour toutes, le tableau précédent vis-à-vis des écrans monochromatiques dont est pourvu l'appareil ; ceci fait, la

détermination d'un pH, avec une précision suffisante, peut être réalisée en quelques minutes, sans erreur possible.

Il est bien entendu que si l'on a affaire à des pH oscillant

TABLEAU XXXIX

P _H .	Violet.	Bleu.	Vert.	Jaune.	Orangé.	Rouge.
3,0	73,5	69,5	52,5	58,5	100,0	100,0
3,2	73,0	68,5	52,0	57,0	100,0	100,0
3,4	73,0	68,0	52,0	57,0	100,0	100,0
3,6	72,0	68,0	53,5	59,0	100,0	100,0
3,8	71,0	67,5	55,5	62,5	100,0	100,0
4,0	70,0	67,5	56,5	65,0	100,0	100,0
4,2	72,0	70,0	67,0	76,0	100,0	100,0
4,4	74,5	72,5	77,5	86,0	100,0	100,0
4,6	71,0	68,0	62,0	76,5	100,0	100,0
4,8	69,0	67,0	66,5	75,0	100,0	100,0
5,0	68,0	67,0	68,5	78,5	99,5	100,0
5,2	66,0	66,5	75,0	81,0	99,0	100,0
5,4	64,5	66,5	80,5	83,0	99,0	99,5
5,6	64,0	66,0	84,0	86,0	98,0	98,5
5,8	63,5	65,5	87,0	88,5	98,0	98,0
6,0	63,0	64,5	88,0	90,0	95,0	96,0
6,2	62,0	65,0	89,0	91,0	94,5	95,0
6,4	61,0	65,0	90,0	91,5	94,0	95,0
6,6	65,0	66,0	91,0	90,5	92,0	93,0
6,8	68,0	67,0	92,0	90,5	90,0	91,5
7,0	70,5	73,0	94,0	90,0	89,0	91,0
7,2	71,0	74,0	92,0	87,0	85,0	87,5
7,4	72,5	75,0	91,0	84,0	82,0	85,0
7,6	73,5	76,0	89,5	82,0	80,0	84,0
7,8	74,0	77,5	88,5	80,0	79,0	83,0
8,0	74,5	79,0	88,0	77,0	78,0	82,5
8,2	75,0	80,0	87,5	75,5	77,0	82,0
8,4	75,0	79,0	86,0	78,0	76,5	81,0
8,6	74,5	78,0	83,5	79,0	74,0	80,5
8,8	74,5	77,0	81,0	76,0	71,5	78,5
9,0	74,0	77,0	81,0	76,5	71,5	78,0
9,2	73,5	77,0	81,0	77,0	71,5	77,5
9,4	73,0	76,5	80,0	76,5	71,0	77,0
9,6	73,0	76,5	79,0	76,0	71,0	76,5
9,8	73,0	76,0	78,5	75,5	70,5	76,5
10,0	72,5	75,5	78,5	75,5	70,5	76,5

dans une zone étroite, on peut choisir, parmi la liste classique de Clark, un indicateur moins étendu que celui de Merck, mais donnant encore une plus grande sensibilité.

Un expérimentateur un peu habile peut constater que les déterminations de pH par la méthode photo-colorimétrique sont aussi exactes que celles réalisées par la méthode électrométrique. Dans tous les cas, le mode opératoire est extrêmement rapide. Il ne comporte pas les causes d'erreurs plus ou moins dissimulées que présente parfois la méthode des piles de concentration.

ETUDE DE L'ÉVOLUTION D'UNE SOLUTION D'UN SEL CHROMIQUE.

— On sait que les sels chromiques subissent, après leur dissolution dans l'eau et avec le temps, une évolution lente qui les conduit, petit à petit, vers un état d'équilibre définitif pour une concentration et pour une température données.

Jusqu'à présent, il existait deux méthodes permettant de suivre cette évolution : une première méthode, la plus précise, consistait à observer les variations de la conductibilité électrique de la solution jusqu'à ce qu'elle devienne constante.

Une deuxième méthode, beaucoup plus grossière, mais très simple, consistait à suivre les variations de l'indice de floculation sous l'action d'un alcali ou d'un carbonate alcalin. Cette méthode ne peut, d'ailleurs, être utilisée que pour une certaine zone de concentration.

Nous nous sommes proposé d'utiliser les variations de couleur qui se manifestent dans la solution avec le temps, pour suivre l'évolution de celle-ci ; ces variations de couleur étant appréciées à l'aide du photo-colorimètre à cellule de Toussaint.

Les déterminations ont été faites dans les conditions suivantes :

On a utilisé, comme source lumineuse, une lampe Philips, type projection, de 250 watts, branchée sur le 110 volts continu. La tension du courant aux bornes du secteur était maintenue rigoureusement constante au moyen d'un régulateur à lampes au néon de Toulon.

Nous avons choisi, comme sel de chrome, le chlorure chromique et nous sommes parti du sel vert cristallisé pur de Kahlbaum.

Nous avons étudié trois concentrations correspondant, la première, à 4 gr. 45 0/00 ; la deuxième, à 4 gr. 45 0/0 et enfin la troisième, à 3 gr. 5 0/0. Nos déterminations ont été effectuées à la température de 25°.

On a déterminé, pour les trois solutions, les valeurs de $p = \frac{B}{A} \times 100$ pour chacune de radiations, au bout de temps croissants comptés en heures.

Parallèlement, on a déterminé par la méthode habituelle, les variations de la résistance d'une même épaisseur d de solution, en ohms, ainsi que les variations de l'indice de floculation dans le temps. La détermination de l'indice de floculation était effectuée à partir de 5 cm³ de la liqueur additionnée progressivement d'une solution de carbonate de soude N/100 jusqu'à commencement de précipité permanent. Cette dernière détermination est assez délicate et demande un réglage bien constant du débit de la burette à carbonate de soude, une agitation légère et bien régulière. Les chiffres indiqués correspondent au nombre de centimètres-cubes de carbonate de soude pour 5 cm³ de liqueur.

Les résultats obtenus ont été consignés dans les tableaux ci-dessous :

TABLEAU XL

Solution à 4,45 gr. par litre de $\left[\text{Cr} \begin{array}{c} \text{Cl}^2 \\ (\text{H}^2\text{O})^4 \end{array} \right] \text{Cl}, 2\text{H}^2\text{O}$ à 25° C.

Temps heures.	Indice de floculation cc. de CO ₂ Na ³ N/100 pour 5 cm ³ liqueur.	Résistance électrique de la solution en ohms (1).	Transmissions optiques dans les radiations					
			4.100 Å Violet.	4 600 Å Bleu.	5.300 Å Vert.	5.750 Å Jaune.	6.400 Å Orangé.	6.500 Å Rouge.
0	21,0	K × 1750	80,0	80,0	95,5	91,0	85,0	86,0
1	21,2	— 1620	81,0	83,5	95,0	90,0	85,0	87,0
3	21,6	— 1400	82,0	87,0	95,0	89,5	86,0	89,0
6	22,2	— 1300	82,5	90,0	95,0	89,0	86,5	89,5
9	23,4	— 1220	83,0	91,0	95,0	88,5	88,5	91,0
12	23,6	— 1150	84,0	92,0	94,5	88,0	88,5	92,0
24	23,8	— 1040	86,0	93,0	94,0	88,0	88,0	94,0
48	24,6	— 1000	86,0	92,0	92,5	88,0	88,0	93,5
72	25,1	— 975	85,0	91,0	90,0	87,5	88,0	92,0
96	24,9	— 963	84,5	91,0	89,5	87,0	88,0	92,0
120	24,5	— 958	83,5	91,0	88,5	86,0	88,0	91,5
180	23,4	— 954	83,0	91,0	88,0	86,0	88,0	91,0
300	23,0	— 953	83,0	91,0	87,5	86,0	88,0	91,0
500	23,0	— 953	83,0	91,0	87,5	86,0	88,0	91,0

(1) Les chiffres ainsi obtenus varient, évidemment, en sens inverse de la conductivité ; ils diminuent lorsque la conductivité croît.

TABLEAU XLI

Solution à 44,5 gr. par litre de $\left[\text{Cr} \begin{array}{c} \text{Cl}^2 \\ (\text{H}^2\text{O})^4 \end{array} \right] \text{Cl}, 2\text{H}^2\text{O}$ *à 25° C.*

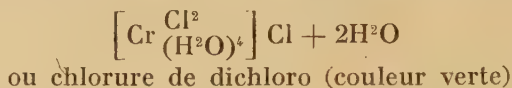
Temps.	Résistance électrique de la solution en ohms.	Transmissions optiques dans les radiations					
		Violet.	Bleu.	Vert.	Jaune.	Orangé.	Rouge.
0 . . .	$K' \times 355,0$	12,0	11,0	58,0	34,0	13,5	12,0
6 . . .	— 205,0	13,0	19,0	50,0	29,0	21,5	21,0
24 . . .	— 170,0	14,0	27,0	43,0	24,0	24,5	25,0
48 . . .	— 154,0	15,5	33,0	37,0	22,0	28,0	38,0
120 . . .	— 141,0	18,0	38,0	32,5	22,0	31,0	45,0
150 . . .	— 132,0	19,0	40,0	32,0	22,0	32,5	47,0
240 . . .	— 130,0	19,0	40,0	32,0	21,5	32,0	46,5
360 . . .	— 118,0	16,0	36,0	24,0	22,5	28,0	41,0
480 . . .	— 92,0	13,5	33,5	24,0	20,5	25,5	41,0
960 . . .	— 62,0	12,0	31,0	23,0	19,5	24,0	40,0
1.200 . . .	— 49,0	11,0	30,0	22,0	19,5	23,0	39,0
1.700 . . .	— 48,0	11,0	30,0	22,0	19,0	23,5	39,0

TABLEAU XLII

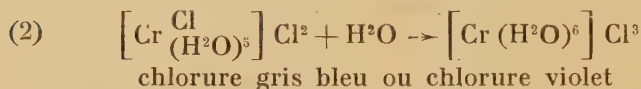
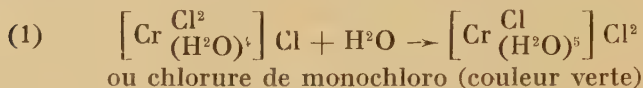
Solution à 35 gr. par litre de $\left[\text{Cr} \begin{array}{c} \text{Cl}^2 \\ (\text{H}^2\text{O})^4 \end{array} \right] \text{Cl}, 2\text{H}^2\text{O}$ *à 25° C.*

Temps	Résistance électrique de la solution en ohms	Transmissions optiques dans les radiations					
		Violet	Bleu	Vert	Jaune	Orangé	Rouge
0	$K'' \times 620,0$	23,0	22,0	66,0	42,0	23,0	21,0
1	— 465,0	23,0	22,0	65,0	42,0	25,0	24,0
2	— 392,0	23,0	22,5	63,0	41,0	27,0	27,0
3	— 345,0	23,0	23,0	60,0	40,0	31,0	30,0
24	— 310,0	23,5	36,0	54,0	37,0	32,0	41,0
48	— 250,0	25,0	43,0	49,0	36,0	36,0	46,0
72	— 229,0	25,5	44,5	42,5	34,5	37,0	51,0
96	— 209,0	26,0	48,0	39,5	34,0	38,0	53,0
120	— 189,0	26,0	48,0	39,0	34,0	39,0	54,0
168	— 170,0	26,0	48,5	38,5	34,0	39,0	55,0
240	— 150,0	25,0	47,5	38,0	33,0	37,5	53,0
360	— 85,0	24,0	45,5	37,0	31,0	36,0	51,0
780	— 60,0	23,0	44,0	36,5	31,0	35,5	50,5
420	— 58,5	23,0	44,5	36,0	31,0	36,0	51,0

DISCUSSION DES RÉSULTATS. — Le chlorure vert cristallisé, ayant servi comme point de départ, répond à la formule :



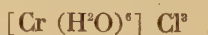
D'après Bjerrum, la solution se transforme, progressivement avec le temps, en sel gris bleu, et cela en deux étapes représentées par les deux équations ci-dessous :



Le chlorure gris bleu prédomine dans les solutions étendues et froides ; le chlorure vert dichloro dans les solutions concentrées ou chaudes ; le chlorure vert monochloro intermédiaire n'existe qu'en proportions très réduites et seulement dans les solutions froides ; dans les solutions chaudes il est inexistant.

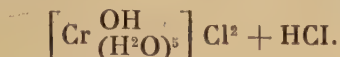
On peut donc, en principe, considérer une solution de chlorure chromique, en période d'évolution ou en équilibre, comme renfermant un mélange de chlorure gris bleu et de chlorure vert dichloro. Si aucun phénomène secondaire ne venait se superposer à celui-ci et si l'on partait d'une solution préparée à partir du chlorure vert dichloro cristallisé, l'évolution de la solution se traduirait par un passage progressif du vert au gris bleu et la courbe de couleur du premier se transformerait régulièrement, sans anomalies, en la courbe de couleur du second.

En réalité, l'évolution de la solution verte est compliquée par les phénomènes d'hydrolyse et de polymérisation qui l'accompagnent, lesquels ont été mis en évidence pour les sels chromiques normaux et surtout pour les sels basiques, par Stiasny (1). Nous renvoyons à son travail pour l'exposé complet de cette question et nous nous contenterons simplement de rappeler le mécanisme de la plus simple polymérisation possible parmi toutes celles qui peuvent se manifester. Considérons, par exemple, une solution étendue et froide de chlorure chromique évoluée renfermant principalement le chlorure gris bleu :

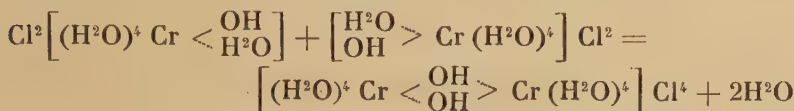


(1) STIASNY, *Collegium*, 1927, p. 86 et 505.

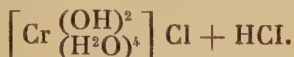
Par hydrolyse interne, il peut se transformer en :



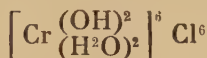
Le chlorure basique qui prend ainsi naissance peut se polymériser suivant le mécanisme ci-dessous :



L'hydrolyse interne se poursuivant, on peut obtenir :



Le chlorure basique ainsi obtenu peut également se polymériser. En particulier, par polymérisation de six molécules, on obtiendra un chlorure complexe de formule brute :



avec élimination de douze molécules d'eau et dont la constitution est facile à établir.

La formation des sels basiques par hydrolyse et leur polymérisation sont assez peu accentuées dans le cas des solutions de sulfate. Néanmoins, dans le cas des chlorures, elle détermine des modifications au point de vue de la couleur des solutions ; le passage régulier du vert au gris bleu, auquel nous faisons allusion précédemment, est troublé par la couleur propre des sels basiques plus ou moins polymérisés qui ont pris naissance par hydrolyse.

1° CAS DE LA SOLUTION ÉTENDUE DE CHLORURE CHROMIQUE A 4 GR. 45 PAR LITRE. — a) La détermination de l'indice de flocculation conduit à un chiffre constant pour une solution vieille de trois cents heures, avec un maximum vers soixante-douze heures, mettant en évidence l'existence de deux phénomènes différents se poursuivant simultanément ; l'un d'entre eux prédominant pendant les trois premiers jours et l'autre prédominant ensuite ;

b) La détermination de la résistance électrique, montre une décroissance continue, avec arrêt encore au bout de trois cents heures, temps nécessaire pour l'évolution complète. On n'observe pas de minimum, mais cependant, les variations de la résistance qui sont extrêmement accentuées pendant les trois

premier jours se ralentissent considérablement ensuite, lorsqu'on approche de l'équilibre ;

c) L'examen des valeurs de $\frac{B}{A} \times 100$ fournies par le photocolorimètre permet de constater que l'évolution détermine une

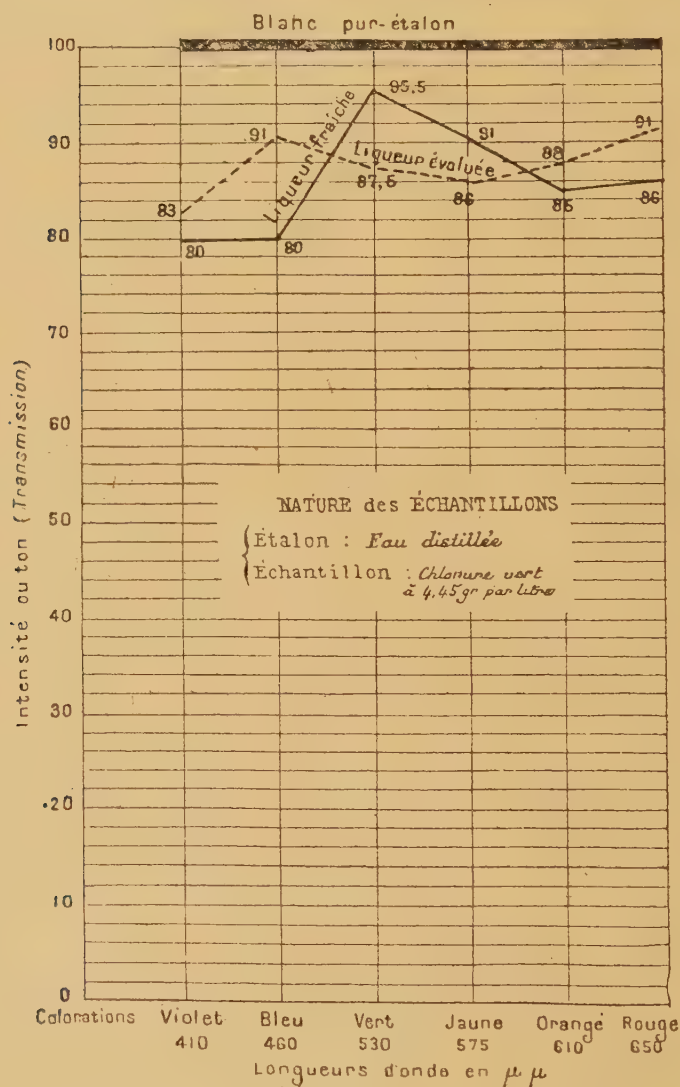


FIG. XVII

décroissance régulière dans le vert jusqu'à ce que, au bout de trois cents heures encore, on obtienne une stabilisation.

Au contraire, dans le bleu, le violet et le rouge, on observe une croissance pendant les vingt-quatre premières heures, puis un temps d'arrêt et enfin une décroissance avec stabilisation au bout de soixante-douze heures dans le bleu et après cent quatre-vingts heures dans le violet et le rouge.

Il résulte donc de là que ce sont les variations dans le vert qu'il convient de suivre pour avoir une représentation de l'évolution intégrale de cette solution de chlorure chromique, mais pendant les premières heures, ce sont les variations dans le bleu qui sont les plus accusées. Il est probable que, pour cette solution à 25", c'est surtout pendant les premières heures que la formation du chlorure gris bleu est active. L'existence d'un maximum dans le bleu, dans le violet et dans le rouge laisse prévoir, de même que les variations de l'indice de floculation, l'existence de phénomènes superposés à ceux qui correspondraient au passage simple de la forme verte à la forme bleue. Il est probable que ce sont les phénomènes de polymérisation des sels basiques qui interviennent.

La fig. XVII indique, en traits pleins, la courbe de couleur de la solution fraîche et en traits pointillés la courbe de couleur de la solution évoluée, à l'équilibre. La solution fraîche a sa dominante dans le vert ; la solution évoluée a deux dominantes, dans le bleu et dans le rouge. Cette dernière dominante a certainement été déterminée par les phénomènes de polymérisation.

2° CAS DE LA SOLUTION CONCENTRÉE DE CHLORURE CHROMIQUE A 44 GR. 5 PAR LITRE. — a) A la concentration de 44 gr. 5 par litre, il est impossible de suivre l'évolution par la détermination des variations de l'indice de floculation ;

b) La résistance de la solution décroît continuellement en deux phases, séparées par un palier stable, allant de cent cinquante à deux cent quarante heures ;

c) Au point de vue colorimétrique, le vert baisse régulièrement et ne se stabilise qu'après mille deux cents heures ; toutes les autres radiations présentent un maximum entre cent cinquante et deux cent quarante heures et décroissent ensuite, pour se stabiliser vers mille deux cents heures.

Ce maximum permet de faire les mêmes observations que dans le cas de la solution étendue, précédente ; il indique l'intervention des phénomènes de polymérisation.

Pour observer, au photo-colorimètre, l'évolution d'une solution à 44 gr. 5 de chlorure chromique dans toute son étendue, il suffit de suivre les variations du vert jusqu'à intensité constante.

On peut affirmer qu'avec l'examen au photo-colorimètre d'une solution de chlorure chromique à 44 gr. 5 par litre, et

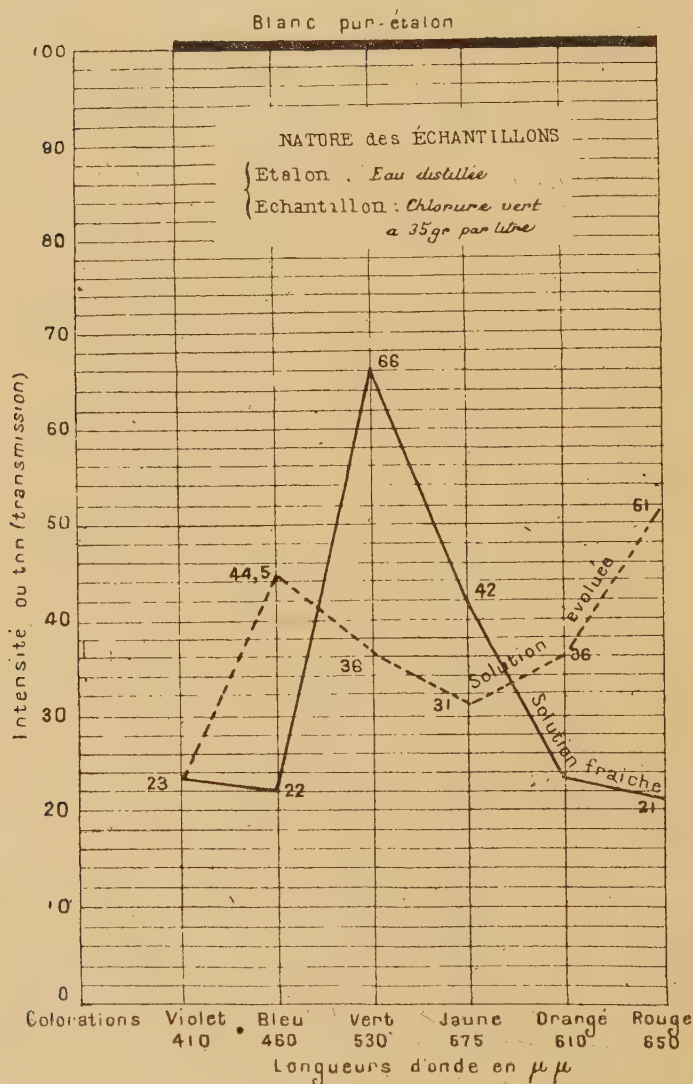


FIG. XVIII

en rapprochant les chiffres obtenus de ceux du tableau précédent, on peut fixer sans difficulté l'âge de cette solution.

La fig. XVIII représente les courbes de couleur de la liqueur fraîche et de la liqueur complètement évoluée ; la première présente une dominante dans le vert ; la deuxième deux dominantes dans le rouge et le bleu.

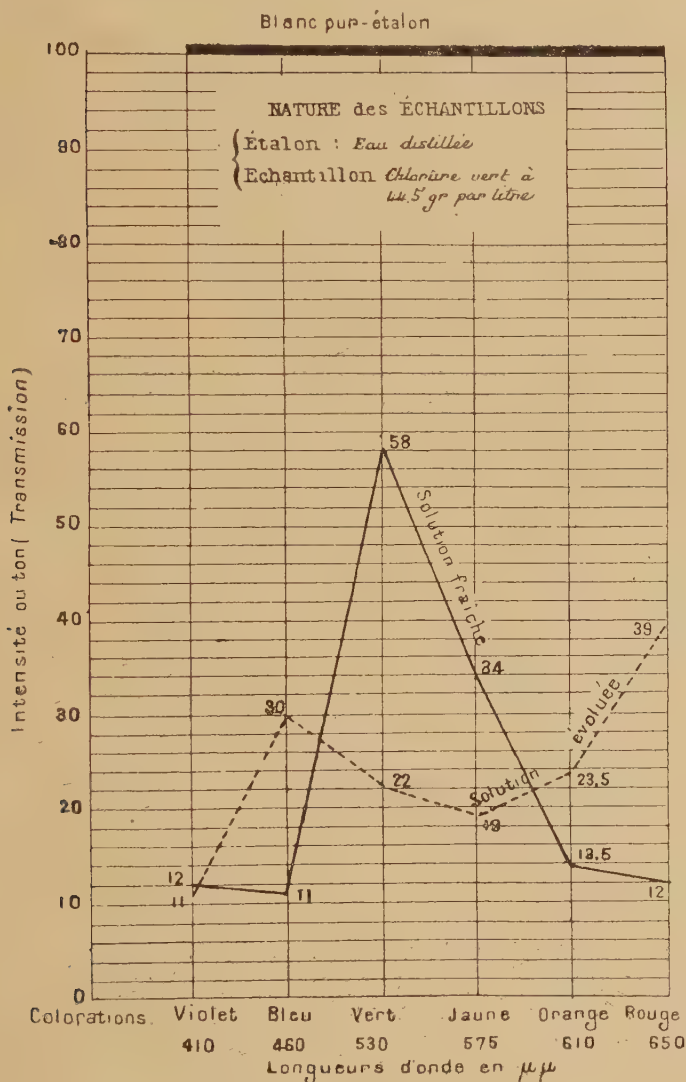


FIG. XIX

3° CAS DE LA SOLUTION CONCENTRÉE A 35 GR. PAR LITRE. — Les résultats obtenus conduisent à des conclusions analogues à celles qui ont été signalées pour la solution précédente, étant entendu que la durée de l'évolution est un peu plus courte.

La fig. XIX représente les courbes de couleur de la liqueur fraîche et de la liqueur évoluée.

CONCLUSIONS. — Au point de vue technique :

1° Deux liqueurs de même concentration en Cr^2O^3 d'un sel chromique normal ne seront équivalentes que lorsque leur examen au photo-colorimètre à cellule conduira à deux courbes de couleurs identiques, montrant ainsi qu'elles sont au même point de leur évolution ;

2° L'évolution de ces liqueurs peut être suivie simplement par l'observation des variations dans la couleur dominante.

Au point de vue théorique :

L'étude de la conductivité des solutions de chlorure chromique ne met pas toujours en évidence l'existence de phénomènes secondaires de polymérisation comme elle le fait dans le cas des solutions de sulfate.

L'existence de maxima pour les radiations bleues, violettes et rouges permet à la méthode photo-colorimétrique de montrer qu'il se superpose au passage simple des chlorures verts à l'état de chlorure gris bleu, d'autres phénomènes, qui correspondent très certainement à des polymérisations des sels basiques intermédiaires prenant naissance au cours de l'hydrolyse.

On peut se proposer d'effectuer une étude parallèle à la précédente à partir des sels chromiques modifiés par addition d'alcali.

Les solutions ainsi obtenues correspondent en effet à celles qui sont utilisées dans le tannage au chrome à un bain et dont les propriétés varient dans des proportions considérables suivant leur degré d'évolution et, par conséquent, suivant les conditions de leur préparation.

C'est ainsi que si l'on additionne une solution fraîchement préparée à froid de chlorure vert cristallisé, d'une molécule de soude par molécule de chlorure, puis si l'on ajoute immédiatement, toujours à froid, une molécule d'acide chlorhydrique, on régénère la solution verte dont on est parti. Si, avant d'ajouter l'acide chlorhydrique, on fait évoluer la solution de

chlorure basique par un court chauffage à 50°, l'addition d'acide régénère une solution de chlorure violet :



La solution de chlorure basique récemment préparée à froid est donc bien différente de la même solution de chlorure basique récemment préparée à l'eau tiède, et il est important, au point de vue technique, de pouvoir repérer facilement le degré d'évolution de la solution au moment de son emploi.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.....	9

PREMIÈRE PARTIE

Propriétés physico-chimiques des solutions de colorants substantifs

Substantivité.....	9
Constitution chimique des colorants substantifs.....	9
Nature des solutions substantives.....	12
Dialyse et pouvoir diffusif des colorants substantifs.....	13
Analyse capillaire des solutions substantives.....	17
Ultramicroscopie, ultrafiltration des solutions de matières colorantes substantives.....	20
Electrophorèse.....	21
Conductibilité électrique.....	23
Pression osmotique.....	25
Conclusions relatives à la nature des solutions de colorants substantifs.....	28
Viscosité.....	30
Résumé.....	32

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

I. L'absorption de la lumière par les teintures

Effet de la concentration des solutions sur l'absorption...	34
Couleur et constitution des solutions colorantes.....	34
Influence du degré de condensation de la phase dispersée sur l'absorption de la lumière par les sols colloïdaux....	36
Cas particulier des colorants substantifs.....	37

II. Mensuration de la couleur. — Colorimètres

Colorimètres à épaisseur variable.....	39
Colorimètres à dilution.....	39
Notions fondamentales de la coloristique.....	40
Trichromie.....	41
Colorimètres trichromatiques.....	42
Colorimètres monochromatiques.....	44
Cellules photoélectriques.....	45
Cellule au potassium.....	46
Application de la cellule au potassium à la colorimétrie..	48
Photocolorimètre T. C. B.....	50

CHAPITRE II

La loi de Beer et les colorants substantifs

Précision des résultats.....	61
Benzoazurine G.....	62
Rouge congo.....	64
Bleu diamine 2 B.....	66
Conclusions.....	69
Vérification de la loi de Beer en solutions faiblement ionisantes.....	69

CHAPITRE III

Le mûrissement des solutions de colorants substantifs

I. Influence de la nature de l'eau sur les solutions fraîches à 25°.....	76
II. Evolution à température constante et sous l'influence du temps, des solutions de colorants substantifs dans l'eau distillée, l'eau du Rhône et l'eau du Rhône per- mutée.....	79
III. Influence de la température sur le mûrissement.....	84
a) Mûrissement à 5°.....	85
b) Mûrissement à chaud.....	86
IV. Influences comparées des divers électrolytes (sels de Na).....	89
Action de la soude caustique sur les solutions substan- tives.....	95

CHAPITRE IV

De l'action des électrolytes sur les solutions de congorubine

Action des électrolytes à doses suffisantes pour provoquer le virage sans floculation.....	100
Action des électrolytes aux doses inférieures à celles qui entraînent le virage.....	102
1 ^o cas du chlorure de sodium.....	102
2 ^o cas de la soude.....	108
Polydispersion des solutions bleues de congorubine.....	112

TROISIÈME PARTIE

La teinture du coton par les colorants substantifs

CHAPITRE PREMIER

La teinture à froid, sans électrolyte.....	118
1 ^o cas des solutions diluées.....	120
2 ^o cas des solutions concentrées.....	128

CHAPITRE II

Rôle des électrolytes dans la teinture à froid du coton.....	136
--	-----

CHAPITRE III

L'irréversibilité de la fixation à froid des colorants substantifs sur le coton.....	141
--	-----

CHAPITRE IV

Influence de la température sur la teinture substantive.....	144
Conclusions théoriques.....	146
Résumé et Conclusions.....	148

Appendice

1 ^o Détermination du pH d'une solution.....	167
2 ^o Etude de l'évolution d'une solution d'un sel chromique.....	167
Discussion des résultats.....	167
Conclusions.....	167

DEUXIÈME THÈSE

Proposition donnée par la Faculté

Fabrication et propriétés des cellules photo électriques

Lu et accepté :

Les membres du Jury,

L. MEUNIER.

M. LEMARCHANDS.

G. DÉJARDIN.

Vu et approuvé :

Le Doyen, Membre de l'Institut,

V. GRIGNARD.

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, le 26 Mars 1931.

Le Recteur,

Pour le Recteur, le Doyen Délégué,

V. GRIGNARD.
